SYNTHESEN UND PHOTOLYSEN VON α-DIAZOCARBONYLVERBINDUNGEN MIT GERINGER UMLAGERUNGSTENDENZ

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Adolf Binder
aus Metzingen

1980

SYNTHESEN UND PHOTOLYSEN VON α-DIAZOCARBONYLVERBINDUNGEN MIT GERINGER UMLAGERUNGSTENDENZ

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Adolf Binder
aus Metzingen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:

Dekan:	Professor Dr. Ernst Reinhard
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Dozent Dr. Klaus-Peter Zeller

Für Eva

Herrn Professor Dr. Herbert Meier danke ich sehr herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit ,die wertvollen Diskussionen, Anregungen und Ratschläge.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und bis jetzt noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Adolf Max Rüder

Inhalt

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretischer Teil	4
2.1.	Mechanismus der Wolff-Umlagerung	4
2.2.	Anionotrope Wanderungsfähigkeit verschiedener Reste	8
3.	Synthesen	14
3.1.	Verbindungen mit dem Benzoylrest als potentiell wandernder Gruppe	14
3.1.1.	Darstellung von 1-Phenyl-3-diazo-1,2-propandion 1a	14
3.1.2.	1,3-Diphenyl-3-diazo-1,2-propandion 1c	20
3.1.2.1.	1,3-Diphenyl-1,2-propandion	20
3.1.2.2.	Diazogruppenübertragung nach Regitz	25
3.1.2.3.	Entformylierende Diazogruppenübertragung	25
3.1.2.4.	Diazogruppenübertragung im Zweiphasensystem	25
3.1.2.5.	Versuch der Darstellung von 1,3-Diphenyl-3-diazo-1,2-propandion 1c nach dem von Rosenberger und Yates vorgeschlagenen Prozeß	26
3.1.2.5.1.	Umsetzung von 1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44 mit Dimethylformamid-dimethylacetal 51	27
3.1.2.5.2.	Umsetzung von 1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52 mit Tosylazid und Dimethylamin	30

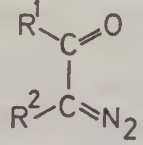
3.2.	Verbindungen mit Naphthoylresten als potentiell wandernden Gruppen	33
3.2.1.	Syntheseversuch von 1-α-Naphthyl-3-diazo-1,2-propandion 1d nach Weg A	34
3.2.1.1.	Synthese des Säurechlorids 57 mit Oxalylchlorid	35
3.2.1.2.	Synthese des Säurechlorids 57 mit Dichlormethyl-methylether	35
3.2.2.	Syntheseversuch von 1-α-Naphthyl-3-diazo-1,2-propandion 1d nach Weg B	35
3.3.	Verbindungen mit dem Acetylrest als potentiell wandernder Gruppe	36
3.3.1.	Reaktion von Diacetyl-monoketal mit Brenztraubensäureesterketal	36
3.4.	N,N-disubstituierte α-Diazocarbonsäureamide	39
3.4.1.	Bildung und Spaltung des Tosylhydrazons von Phenylglyoxylsäure-piperidylamid	42
3.4.2.	N,N-Diphenyl-phenylglyoxylsäureamid	44
3.4.3.	Syntheseversuch von 2-Diazo-2-phenylthioessigsäure-S-ethylester 1j	46
3.5.	Verbindungen mit Estergruppen als potentiell wandernden Resten	48
	Synthese von Oxalsäure-p-nitrophenylesterchlorid und Umsetzung mit Diazomethan	48
	Umsetzung von Oxalsäure-p-nitrophenylesterchlorid mit Diazomethan in Gegenwart von Pyridin	57
3.6.	Synthese von 4-Phenyl-2-diazobutansäureethylester-3,4-dion 1m	59

4.	Photolysen	62
4.1.	Photolyse von p-Nitrodiazoacetophenon 1k	62
4.2.	Photolyse von 1a/36/40	64
4.3.	Photolyse von 3-Diazo-1-phenyl-1,2-propandion 1a	66
5.	Zusammenfassung	69
6.	Experimenteller Teil	74
6.1.	Allgemeines	74
6.2.	Synthesen	75
6.2.1.	Synthese von 1-Phenyl-3-diazo-1,2-propandion 1a	75
6.2.2.	2-Benzoyl-2-chlormethyloxiran 35	77
6.2.3.	Darstellung und spektroskopische Charakterisierung des schwer trennbaren Gemisches	78
6.2.4.	Darstellung und Eigenschaften der Epoxiketone 43a-e	79
6.2.5.	Ringöffnung von 43a mit Chlorwasserstoff	82
6.2.6.	Ringöffnung von 43e mit Natriumethylat	84
6.2.7.	Die Darstellung von 1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52 mit DMF-dimethylacetal	84
6.2.8.	Umsetzung von 1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52 mit Tosylazid und Dimethylamin	86
6.2.9.	Darstellung des Monoketals des Diacetyls 60 mit Glykol	88
6.2.10.	Ethylenketal des Brenztraubensäureethylesters 62	88

6.2.11.	Kondensation des ketalisierten Brenztraubensäureethylesters mit dem Monoketal des Diazetyls	89
6.2.12.	Darstellung des Phenylglyoxylsäurepiperidylamids 81	90
6.2.13.	Darstellung des Phenylglyoxylsäurepiperidylamid-2-tosylhydrazon 82	91
6.2.14.	Darstellung des Phenylglyoxylsäurediphenylamids 84	92
6.2.15.	Darstellung des Phenylglyoxylsäurethioethyl-S-esters 87	93
6.2.16.	Darstellung des Natrium-p-nitrophenolats	94
6.2.17.	Darstellung von Oxalsäure-p-nitrophenylestermonochlorid 94	94
6.2.18.	Die Umsetzung von Oxalsäure-p-nitrophenylestermonochlorid 94 mit Diazomethan	95
6.2.18.1.	Methyl-p-nitrophenylether 94a	96
6.2.18.2.	2-Chlormethyl-2-p-nitrophenoxycarbonyloxiran 99	96
6.2.18.3.	2-Methoxycarbonyl-2-p-nitrophenoxymethyl-oxiran 103	97
6.2.18.4.	2-Diazoacetyl-2-p-nitrophenoxymethyloxiran 100	99
6.2.19.	Umsetzung von Oxalsäure-p-nitrophenylesterchlorid 94 mit Diazomethan in Gegenwart von Pyridin	102
6.2.20.	Darstellung von 2-Diazo-4-phenylbutansäureethylester-3,4-dion 1m	103
6.2.21.	Photolyse von p-Nitrodiazoacetophenon 1k	106
6.2.22.	Photolyse des nicht trennbaren Gemisches aus 1a, 36 und 40	107
6.2.23.	Photolyse von 1-Phenyl-3-diazopropan-1,2-dion 1a	109
7.	Literatur	110

1. Einleitung und Problemstellung

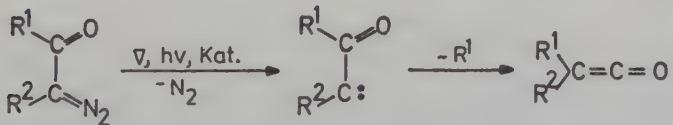
α-Diazocarbonyl-Verbindungen 1 sind besonders reaktive Substanzen.



1

Abb. 1

Die große Beachtung, die dieser Verbindungsklasse in der Literatur[1] geschenkt wird, liegt darin begründet, daß sie unter katalytischen, thermischen und photochemischen Bedingungen eine spezifische Umlagerung eingeht, die nach einem ihrer Entdecker Wolff-Umlagerung[2,3,4] genannt wird. Eingeleitet wird die Wolff-Umlagerung durch Abspaltung der N_2-Gruppe unter Ausbildung eines α-Oxocarbens 2. Triebkraft der nun folgenden Umlagerung ist die Auffüllung des Elektronensextetts des Carbenkohlenstoffs durch einen anionotrop wandernden Rest. Aufgrund der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der so entstandenen Ketene 3 sowie der meist leichten Zugänglichkeit der α-Diazocarbonyl-Verbindungen besitzt die Wolff-Umlagerung eine große präparative Bedeutung.



1 2 3

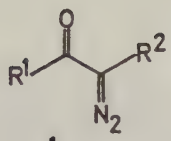
Abb. 2

Die Abstufung der Elektronendichte am Schlüsselatom der wandernden Reste R^1 bedingt eine Abstufung ihrer Wanderungsfähigkeit[5,6].

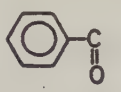
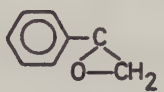
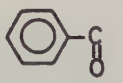
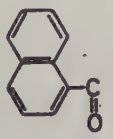
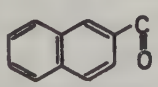
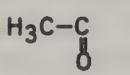
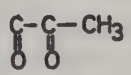
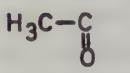
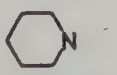
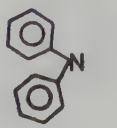
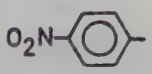
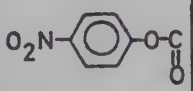
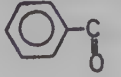
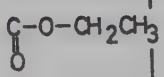
Die vorliegende Arbeit befaßt sich zunächst mit der Synthese von α-Diazocarbonyl-Verbindungen 1, die schwer wandernde Reste R^1 besitzen. Dazu zählen Gruppen wie die Acyl-,Aroyl- und Alkoxycarbonyl-Gruppen, die am wandernden Zentrum elektronenarm sind - aber auch Heterofunktionen, wie substituierte Amino-und Mercaptoreste (Tabelle 1).

Erfahrungsgemäß besteht die größte Aussicht, schlecht wandernde Gruppen doch zur Umlagerung zu "bewegen" bei photochemischer Reaktionsführung. In Kapitel 4 wird daher die Photolyse einiger Vertreter von Tabelle 1 besprochen.

Tab. 1



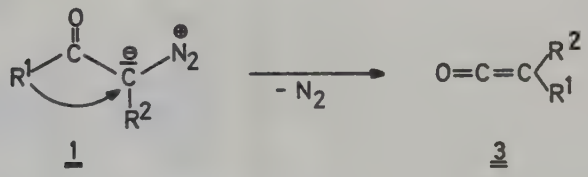
1

1	R^1	R^2
a		H
b		H
c		
d		H
e		H
f		
g		H
h		
i		
j	CH_3CH_2-S-	
k		H
l		H
m		

2. Theoretischer Teil

2.1. Mechanismus der Wolff-Umlagerung

1,2-Diazocarbonyl-Verbindungen sind zwar schon lange bekannt, der Mechanismus ihrer Zersetzung wurde jedoch erst in neuerer Zeit gesichert.
Wolff[2] und Schröter[3] formulierten einen stufenweise ablaufenden Mechanismus: Nach der Stickstoffabspaltung entsteht intermediär eine Restverbindung, die einen Kohlenstoff mit zwei "freien Valenzen" enthält. Diese stabilisiert sich, indem Rest R^1 unter Bildung eines Ketons wandert (Abb. 2).
Alternativ dem α-Oxocarben-Keten-Mechanismus wird bis in jüngster Zeit[7] ein Synchronmechanismus diskutiert, bei dem die wandernde Gruppe durch rückwärtigen Angriff den Stickstoff verdrängt. Dieser Prozeß setzt eine s-Z-Konformation des α-Diazoketons voraus.

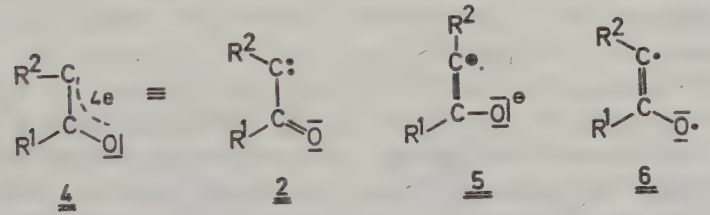


1 3

Abb. 3

Kinetische Studien[8] sowie die Feststellung, daß verschiedene Substituenten auf die Stickstoffeliminierung und die Wanderungsfähigkeit der Reste R^1 unterscheidbar einwirken[9], sprechen gegen einen Synchronmechanismus. Ein weiteres Argument für die α-Oxocarben-Keten-Reaktionsfolge der Wolff-Umlagerung liefert das intermediäre Auftreten von Oxirenen[10,11].

Außerdem kann bei Matrixphotolysen die Carbenstufe direkt im ESR-Spektrum gemessen werden[12]. Ihr Grundzustand ist nämlich ein Triplett.
Die Stickstoffabspaltung aus α-Diazocarbonylverbindungen 1 kann durch Zufuhr thermischer oder photochemischer Energie ausgelöst werden (vgl. Abb.2)[4].
Bei der Katalyse wird die Zersetzungstemperatur der thermischen Reaktion erniedrigt.
Eine durch Elektronenstoß induzierte Zersetzung von 1 im Massenspektrometer zeitigt eine Wolff-analoge Umlagerung der entsprechenden Radikalkationen[13].
Das bei der Zersetzung von 1 entstehende Primärfragment 4, könnte prinzipiell als Carben 2, 1,3-Dipol 5 oder 1,3-Diradikal 6 aufgefaßt werden.



4 2 5 6

Abb. 4

Die Untersuchung zahlreicher Abfang- und Nebenreaktionen zeigt, daß 4 in aller Regel bei thermischer Reaktionsführung als Singulettcarben mit partiellem 1,3-Dipolcharakter aufzufassen ist.
Bei der photochemischen Variante, erstmals angewandt von Horner und Spietschka[14], läßt sich ein Carbentriplett als Grundzustand belegen[15].
Die Stabilisierung des energiereichen Primärfragments erfolgt durch miteinander konkurrierende Folgereaktionen. Bei der präparativ bedeutendsten, der schon erwähnten Wolff-Umlagerung, Teilschritt der Arndt-Eistert-Reaktion[16], stabilisiert sich 4 durch anionotrope

Wanderung des Rests R^1 zum Elektronenmangelzentrum. Es entsteht das energieärmere Keten, das in günstigen Fällen isolierbar ist[17].

Bei Anwesenheit nucleophiler Reagenzien beobachtet man eine Folgereaktion zu Carbonsäurederivaten.

Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung von 4 ist die Insertion in C-H-, C-Hal-, C-N-, N-H- und S-H-Bindungen, die intra-oder intermolekular erfolgen kann.

Die 1,2-H-Verschiebung unter Bildung von α,β-ungesättigten Ketonen als dritte Art der Stabilisierung ist möglich bei Anwesenheit eines Wasserstoffs in α- Stellung zum zweibindigen Kohlenstoff.

Bei photochemischer Reaktionsführung wird die 1,2-H-Verschiebung oft zugunsten der Wolff-Umlagerung zurückgedrängt. Die H-Verschiebung dominiert häufig bei Einsatz von Katalysatoren und tieferen Temperaturen.

Die photochemische Wolff-Umlagerung erfolgt aus dem angeregten Singulettzustand des Primärfragments 4[4].

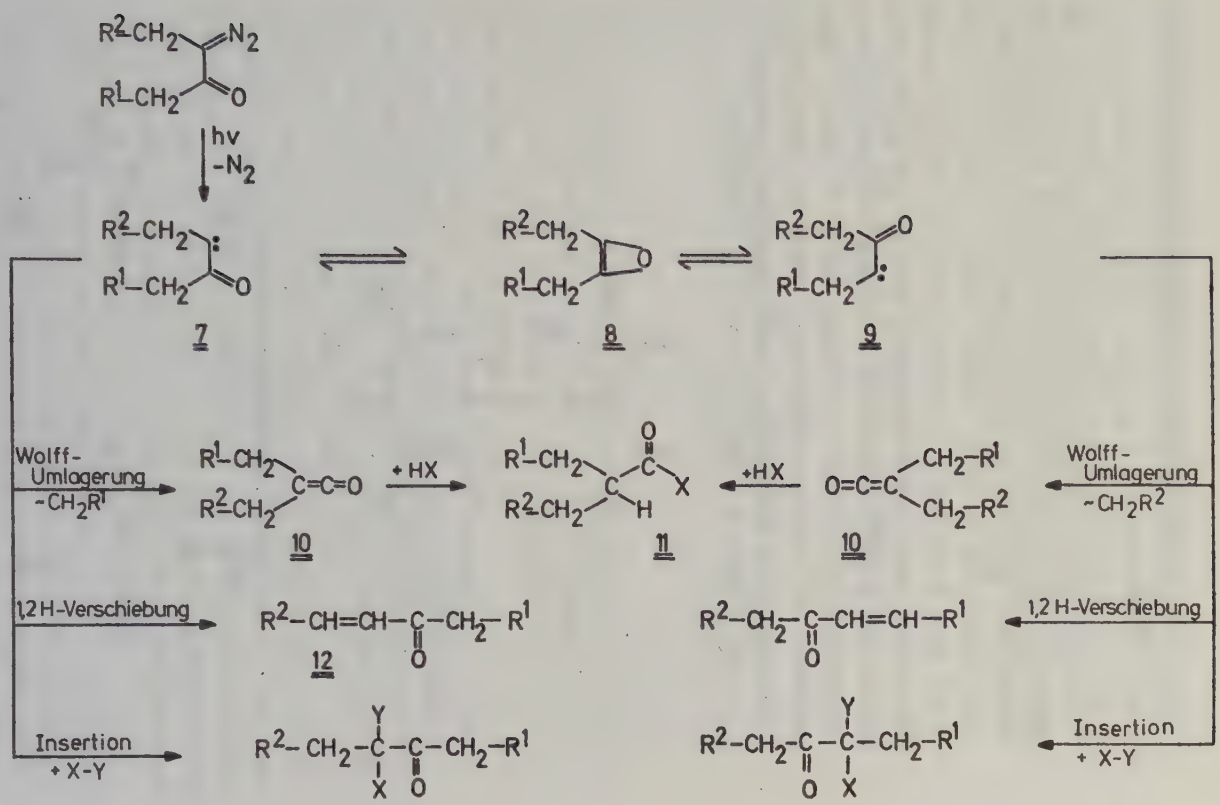
Triplett-sensibilisierte Zersetzungen der α-Diazocarbonyl-Verbindungen liefern im wesentlichen H-Abstraktion und Insertionen. Bei einer kleinen Singulett-Triplett-Aufspaltung ist eine Spinumkehr ("intersystem crossing") mit niedriger Aktivierungsenergie in beiden Richtungen möglich, so daß bei der direkten Photolyse auch die Reaktionen des Triplettniveaus und bei der sensibilisierten Photolyse auch die Wolff-Umlagerung beobachtet wird.

Die Primärfragmente 4 bzw. 7 können unter photochemischen Bedingungen (direkte Photolyse) und in seltenen Fällen auch thermisch[18] eine Valenzisomerisierung zu den Oxirenen 8 eingehen. Oxirene sollten antiaromatischen Charakter haben (4π-Elektronensysteme).

Das Ausmaß der Oxirenbildung ist von den gewählten Bedingungen abhängig.

Bei der sensibilisierten Photolyse und bei der Katalyse kann eine Oxirenbeteiligung ausgeschlossen werden[19].

Abb. 5


hv
-N2
7
8
9
Wolff-
Umlagerung
-CH2R1
+HX
10
11
+HX
10
Wolff-
Umlagerung
-CH2R2
1,2 H-Verschiebung
12
1,2 H-Verschiebung
Insertion
+ X-Y
Insertion
+ X-Y

2.2. Anionotrope Wanderungsfähigkeit verschiedener Reste

An zahlreichen Beispielen konnte gezeigt werden, daß Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, substituierte Hydroxy-, Mercapto- und Aminogruppen wandernde Reste mit den Zentren H, C(sp^3), C(sp^2), C(sp), N(sp^3), N(sp^2), O oder S bei der Wolff-Umlagerung sein können. Neben dieser absoluten Wanderungsfähigkeit, konnte vor allem an unsymmetrisch substituierten 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen, bei denen die beiden Reste R^1 und R^2 eine äquivalente Stellung einnehmen, eine relative Wanderungsfähigkeit bestimmter Reste ermittelt werden[20,4]

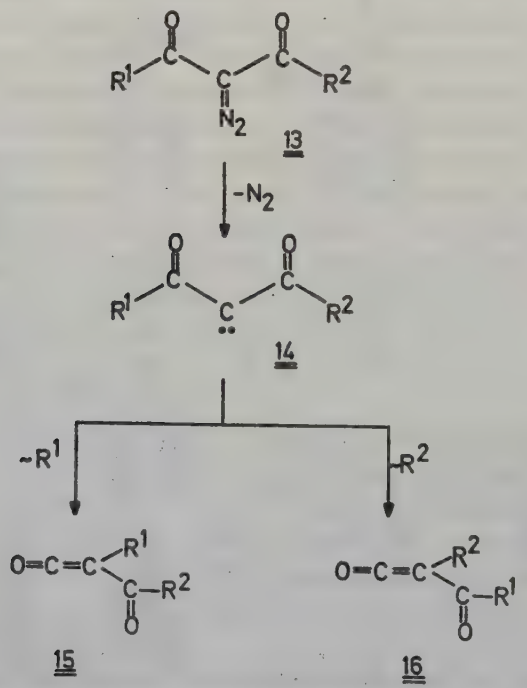
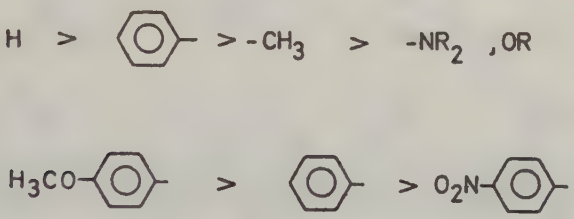
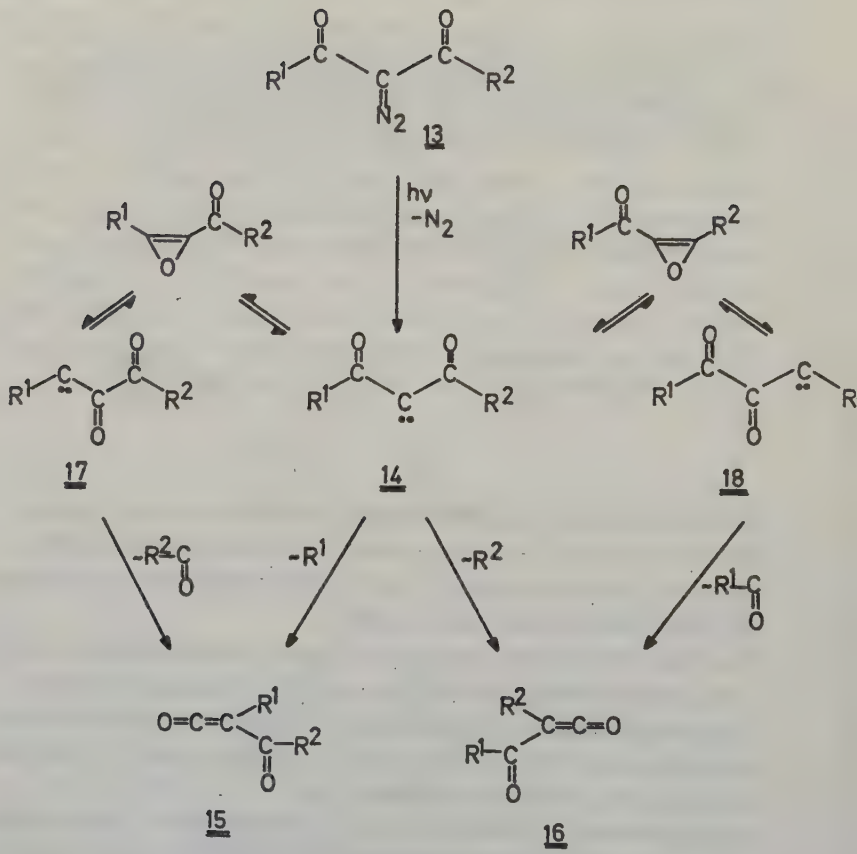


Abb. 6

Bei verschiedenen Resten R^1 und R^2 entstehen verschiedene Ketene 15 und 16, die als Carbonsäurederivate isoliert werden. Aus der Ausbeuteverteilung läßt sich eine Abstufung der Wanderungsfähigkeit ermitteln.
Bei thermochemischer Reaktionsführung ergab sich folgende Abstufung der Wanderungsfähigkeit[21].



Die Reihenfolge der Abstufung stimmt mit der Theorie einer anionotropen Umlagerung von Singulettcarbenen überein, für die eine hohe Elektronendichte am wandernden Zentrum entscheidend ist.
Die Ermittlung der relativen Wanderungsfähigkeit verschiedener Reste gestaltet sich bei photolytischer Reaktionsführung schwieriger, da Carbenisomerisierungen über die hier in der Regel auftretenden Oxirenzwischenstufen erfolgen können.(Abb. 7 s.S. 10)
Bei 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen kann das Primärfragment 14 über zwei Oxirenzwischenstufen mit den Isomeren 17 und 18 im Gleichgewicht stehen. Die beiden Ketene 15 und 16 bilden sich nicht nur aus Primärfragment 14, sondern 17 könnte sich unter Acyl-bzw. Aroyl-Wanderung zu 15 stabilisieren und 18 analog zu 16.
In Übereinstimmung mit der abgesicherten Klassifizierung der Wolff-Umlagerung als anionotrope Umlagerung und der Erfahrung, daß sich primär gebildete Carbene i.a. bevorzugt umlagern, wurden die Reaktionsschritte 17→15 und 18→16

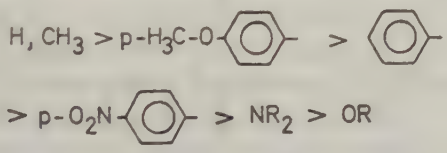


13 14 15 16 17 18

Abb. 7

bei der Ermittlung der relativen Wanderungsfähigkeit oft nicht berücksichtigt, da in 17 und 18 Reste mit elektronenarmen Zentren wie Acyl-bzw. Aroyl-Reste wandern müßten.

Unter dieser Annahme wurde folgende Abstufung der Wanderungsfähigkeit verschiedener Reste bei photochemischer Reaktionsführung ermittelt.[5]



Ob die Vernachlässigung von Acyl-bzw. Aroyl-Wanderungen grundsätzlich angenommen werden kann, darf angezweifelt werden. Beispiele für die Wanderung ähnlich anionotroper Reste, nämlich Alkoxycarbonyl-Gruppen finden sich in der Literatur[22,23].
Hierbei handelt es sich um metallkatalysierte Reaktionen, bei denen das Auftreten freier Carbene unwahrscheinlich ist.
Um die Wanderungsfähigkeit von Acyl-bzw. Aroyl-Resten zu klären, stellte K.-P. Zeller das Acetylbenzoylcarben 22 her und untersuchte mittels Markierungstechnik mögliche Reaktionswege[24]. Das asymmetrisch substituierte Carben 22 kann sich einmal durch Wanderung von Methyl- und Phenyl-Rest stabilisieren, wobei die Methylwanderung photochemisch die bevorzugt ablaufende Reaktion ist (Übereinstimmung mit der gefundenen Abstufung der Wanderungsfähigkeit verschiedener Reste).
Zum andern kann mit Hilfe der Markierung des Carbenkohlenstoffs in 22 festgestellt werden, ob eine Carbenisomerisierung mit anschließender Umlagerung stattfindet, bei der dann ein Acetyl-bzw. Benzoyl-Rest wandern muß.
Wie an Abb. 8 zu sehen ist, entsteht bei Phenyl-wie auch bei Acetyl-Wanderung Acetyl-phenyl-essigsäureethylester.

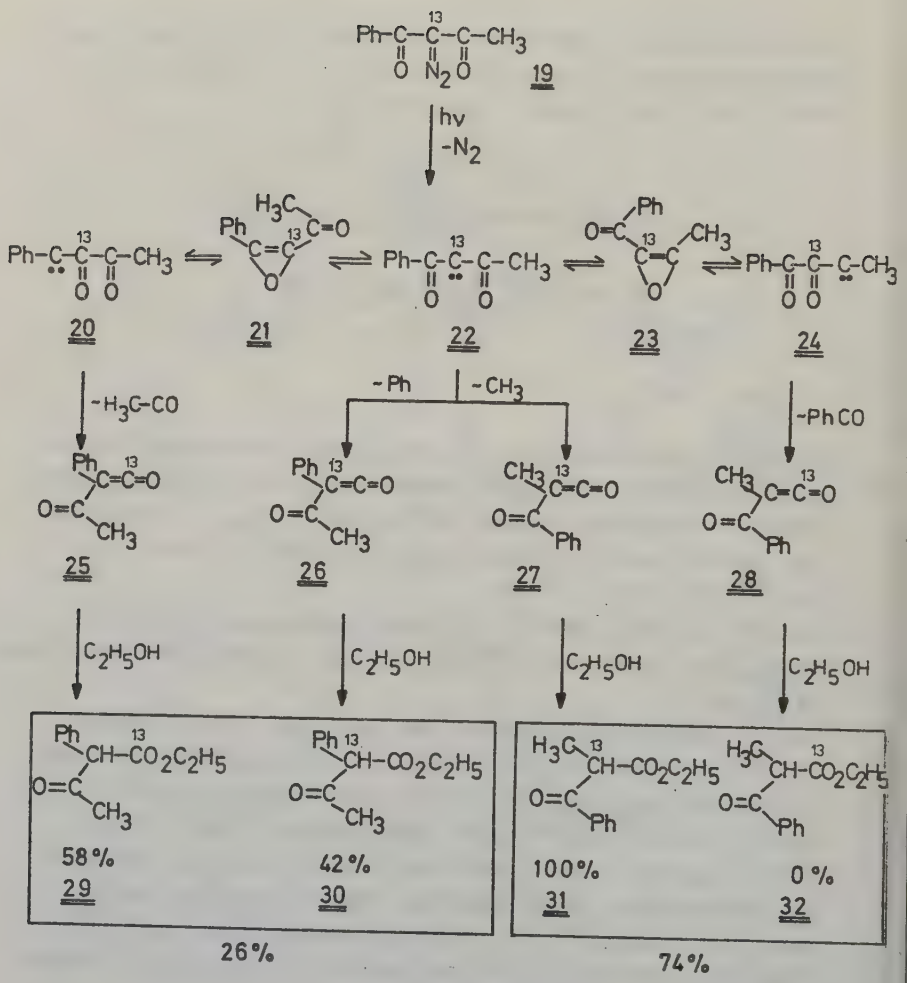
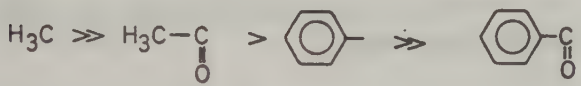


Abb. 8

Durch welche dieser Möglichkeiten der Ester entstanden ist, läßt sich an seiner unterschiedlichen Markierung feststellen.
Mit dieser Methode gelang es m.E. erstmalig bei einem freien Carben, eine Acetyl-Gruppenwanderung definitiv

nachzuweisen. Erstaunlich ist, daß die Acetylgruppe bevorzugt vor der Phenylgruppe wandert, obschon erstere ein weniger anionotropes Zentrum besitzt;dies bedeutet, daß die relative Wanderungsfähigkeit der Phenylgruppe bei der photochemischen Wolff-Umlagerung bisher überschätzt wurde[5].
Bei der Belichtung von Verbindung 19 kann keine Wanderung der Benzoylgruppe beobachtet werden.
Es ergibt sich damit folgende Abstufung der Wanderungsfähigkeit:



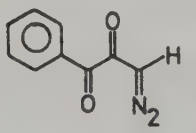
Für diese Reihenfolge ist allerdings nicht nur der Umlagerungsschritt selbst verantwortlich, sondern auch die Lage des Gleichgewichts 20⇌21⇌22⇌23⇌24.

3. Synthesen

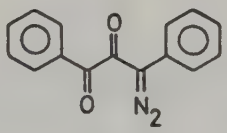
Wie schon erwähnt, ist eines der Ziele dieser Arbeit die Darstellung von α-Diazoketonen mit Resten, deren Neigung zur anionotropen Umlagerung vergleichsweise gering erscheint. In diesem Teil sollen neben Darstellung und Charakterisierung solcher Verbindungen auch Syntheseprobleme wie Zersetzlichkeit, Aufarbeitung und Trennschwierigkeiten diskutiert werden.

3.1. Verbindungen mit dem Benzoylrest als potentiell wandernder Gruppe

1-Phenyl-3-diazo-1,2-propandion 1a und 1,3-Diphenyl-3-diazo-1,2-propandion 1c



1a



1c

Abb. 9

3.1.1. Darstellung von 1-Phenyl-3-diazo-1,2-propandion 1a

Die Synthese von 1a erfolgt analog der Arndt-Eistert-Reaktion[16] zur Homologisierung von Carbonsäuren. Ausgehend von der Phenylglyoxylsäure 33 wird mit Oxalylchlorid das Phenylglyoxylsäurechlorid 34 dargestellt[25]. Durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge Diazomethan

in Gegenwart von Triethylamin als Chlorwasserstoffänger[26] erhält man nach mehrmaliger chromatographischer Reinigung 1a zu 24 %. Daneben entsteht in ungefähr gleicher Ausbeute 2-Benzoyl-2-chlormethyloxiran 35.

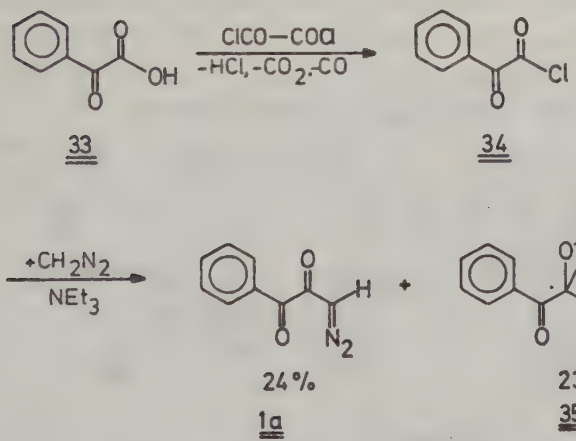


Abb. 10

Im IR-Spektrum (reine Phase) zeigt 1a bei 2108 cm^{-1} die für α-Diazoketone charakteristische N,N-Valenzschwingung ("Diazobande"). Die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen liegen bei 1635 und 1612 cm^{-1}, damit um rund 100 cm^{-1} niedriger als beim entsprechenden Diketon, dem 1-Phenyl-1,2-propandion. Diese signifikante Erniedrigung der Carbonylfrequenz weist auf eine Herabsetzung des Doppelbindungscharakters der Carbonylfunktionen hin und impliziert, daß mesomere Grenzstrukturen mit CC-Doppelbindung einen Beitrag zum Grundzustand der Diazoketone liefern[28].

Im Massenspektrum von 1a erfolgt nach der Stickstoffeliminierung $[M-N_2]^{+\cdot}$ aus dem entstandenen Ion $[C_9H_6O_2]^{+\cdot}$ die Abspaltung eines "Ketenradikals" zu dem Benzoyl-Peak $[C_6H_5-CO]^+$, der den Base-Peak bildet. Dieser und der nachfolgende Zerfall von $[C_6H_5-CO]^+$ über $[C_6H_5]^+$ zu $[C_4H_3]^+$ ist durch metastabile Peaks belegt. Ein weiterer Peak relativ hoher Intensität (79%) findet sich bei m/e=102. Dieser entsteht vermutlich durch CO_2-Abspaltung aus dem $[M-N_2]^{+\cdot}$-Ion. Erklärbar wäre diese CO_2-Eliminierung über das Lacton 38, welches durch intramolekularen Ringschluß des Ketens 37 entstehen könnte.

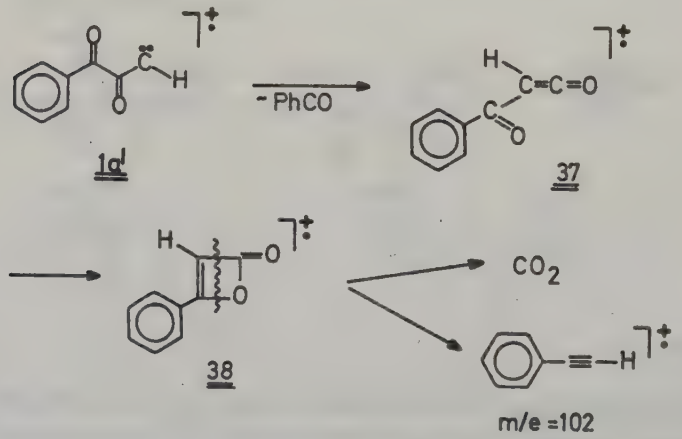


Abb. 11

Der Peak m/e=118, der aus dem Wolff-Umlagerungsprodukt durch CO-Abspaltung hervorgeht, besitzt leider zu geringe Intensität um diesen Weg schlüssig zu belegen.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 1a zeigt zwei Signale. Ein Singulett des Wasserstoffs am Diazokohlenstoff bei δ=5,95 ppm und ein kompliziertes Multiplett der fünf Phe-

nylwasserstoffe zwischen δ=7,1 und 8,2ppm.

Das UV/VIS-Spektrum von 1a weist (In Cyclohexan) bei 420 nm($lg\varepsilon$~2,1) und 333 nm ($lg\varepsilon$~3,4) je eine Schulter sowie intensitätsstarke Maxima bei 272 nm ($lg\varepsilon$~4,3) und 233 nm ($lg\varepsilon$~4,1) auf (vgl. Exp.Teil).
Neben der Verbindung 1a entsteht, wie schon erwähnt, 2-Benzoyl-2-chlormethyl-oxiran 35. Zwei Reaktionswege sind denkbar:

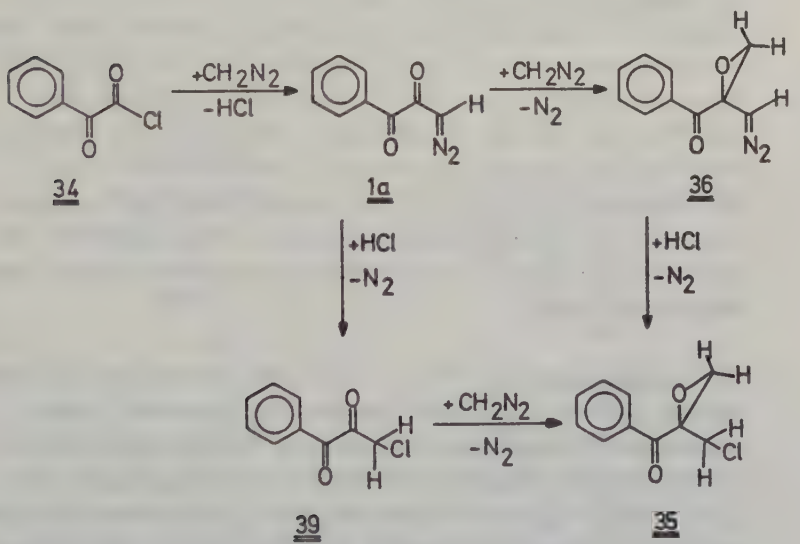


Abb. 12

Welcher Weg eingeschlagen wird, oder ob beide Wege nebeneinander ablaufen, wurde nicht untersucht.
Verbindung 36 ist kein mesomeriestabilisiertes Diazoketon. Verbindungen dieses Typs werden bei der von Eschenmoser und Tanabe gefundenen Epoxiketon-Alkinon-Fragmentierung[29] als Zwischenstufen diskutiert.
2-Benzoyl-2-chlormethyl-oxiran 35 besitzt in C-2 ein

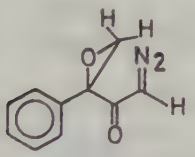
Chiralitätszentrum und wird als Racemat erhalten.

Im IR-Spektrum (Exp. Teil) liegen die CH-Valenzschwingungen der Oxirangruppe und Chlormethylgruppe bei 3050 cm^{-1}. Intensiver ist die Bande der CO-Valenzschwingung bei 1670 cm^{-1}. Charakteristische Banden für Gerüstschwingungen des Oxiranringes finden sich im fingerprint-Bereich bei 1260 cm^{-1}, 915 cm^{-1} und 790 cm^{-1}. Die Bande für die C-Cl-Valenzschwingung liegt bei 735 cm^{-1}.

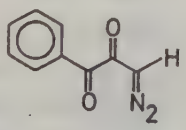
Das Massenspektrum bestätigt durch die auftretende Fragmentierung, daß die Keto-funktion unmittelbar neben dem Phenylrest nicht von Diazomethan angegriffen wird, denn der Peak mit größter Intensität erscheint bei m/e=105 $\boxed{Ph\text{-}CO}^{+}$, der Molekülpeak zeigt die für Monochlorverbindungen charakteristische Isotopenverteilung. Das Fragmention m/e=161, das durch Chlorradikalabspaltung aus dem Molekülpeak entstanden ist, zerfällt unmittelbar zu $\boxed{Ph\text{-}CO}^{+}$, was durch einen metastabilen Peak abgesichert ist.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (CCl_4) zeigt die Verbindung 35 neben dem Multiplett des Phenylrestes zwischen δ=7,2 und 8,1ppm zwei nebeneinanderliegende AB-Systeme. Das bei tieferem Feld liegende AB-System mit δ_A=4,32ppm und δ_B=3,51ppm, J_{AB}=12 Hz wird von der prochiralen Methylengruppe (Chlormethylgruppe), die sich neben dem Chiralitätszentrum befindet, hervorgerufen. Die beiden Wasserstoffe sind diastereotop. Das zweite, bei höherem Feld liegende AB-System mit δ_A=3,01ppm und δ_B=2,84ppm, J_{AB}= 5 Hz bilden die beiden geminalen Wasserstoffe der Oxirangruppierung. Beim Übergang zu deuteriertem Benzol als Lösungsmittel erfahren die Signale einen geringen Hochfeldshift; gleichzeitig werden die Verschiebungen der geminalen Wasserstoffe am Oxiranring nivelliert: statt eines AB-Systems findet man bei δ=2,38ppm ein Singulett.

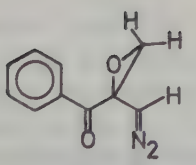
Bei der Umsetzung von Phenylglyoxylsäurechlorid 34 mit Diazomethan im Überschuß bei 0°C (ohne Triethylamin) bildet sich 1-Phenyl-3-diazo-1,2-propandion zu nur ungefähr 2 %. Diese Verbindung befindet sich mit 18 % 2-Benzoyl-2-diazomethyloxiran 36 und etwa 40 % 2-Phenyl-2-diazoacetyl-oxiran 40 in einem schwer trennbaren Gemisch, das zu 60 % (bezogen auf 34) erhalten wird. Die Produktverteilung wurde anhand H-NMR-spektroskopischer Daten ermittelt.
Daneben entsteht wieder 2-Benzoyl-2-chlormethyl-oxiran 35 (12 %), das vom Gemisch abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden kann.



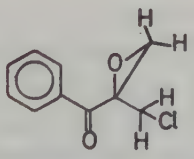
40%
40



2% 1a



18 % 36



12% 35

Abb. 13

Die direkte Umsetzung der Phenylglyoxylsäure 33 mit Carbodiimid und Diazomethan nach der Methode von G. Holt et al.[30] führt zu keinem Diazoketon.

3.1.2. 1,3-Diphenyl-3-diazo-1,2-propandion 1c

Zunächst erfolgt die Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44. Durch Diazogruppenübertragung an die aktivierte Methylengruppe wird dann die Darstellung von 1c versucht.

3.1.2.1. 1,3-Diphenyl-1,2-propandion

Analog zur Darzens Glycidester-Kondensation werden Benzaldehyd 41a bzw. para-substituierte Benzaldehyde 41b-e mit ω-Chloracetophenon 42 und Natriumethylat als Base zu 1,3-Diphenyl-2,3-epoxy-1-propanon 43a-e umgesetzt[31].

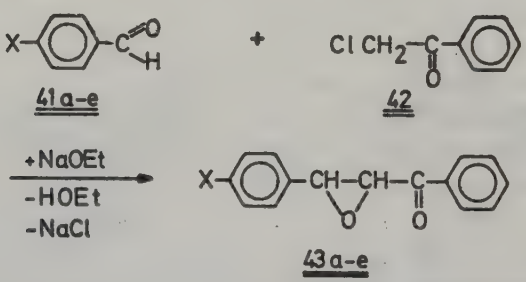


Abb. 14

Tabelle 2

43	X	Schmelzpunkt	Ausbeute
a	- H	88°C	79 %
b	- CH_3	77 - 79°C	87 %
c	- Cl	78 - 80°C	71 %
d	- OCH_3	86°C	24 %
e	- NO_2	150 -152°C	86 %

Die IR-Spektren der Verbindungen 43a-e sind sehr ähnlich: Die CC-Valenzschwingungen liegen zwischen 1665 cm^{-1} und 1682 cm^{-1}, die CH-Valenzschwingungen zwischen 3000 und 3050 cm^{-1}. Die charakteristischen Oxiran-Gerüstschwingungen treten bei ~1230 cm^{-1}, ~890 cm^{-1} und ~790 cm^{-1} auf (Exp. Teil).

In den ^{1}H-NMR-Spektren zeigen die Protonen am Oxiranring je ein AB-System mit einer vicinalen Kopplung: 43a δ_A=4,49 und δ_B=4,0ppm, J_{AB}= 1,6 Hz; 43b δ_A=4,43 und δ_B=3,97ppm, J_{AB}= 1,2 Hz; 43c δ_A=4,52 und δ_B=4,1ppm, J_{AB}= 2 Hz; δ_A=4,53 und δ_B=4,04ppm, J_{AB}= 2 Hz. Bei Verbindung 43e mit einer Nitrogruppe als Substituent X ist das AB-System wenig ausgeprägt; δ_A=4,64 und δ_B=4,29 ppm. Die Kopplungskonstanten von ~2Hz sind ein Indiz dafür, daß die Wasserstoffe trans stehen.

Im Massenspektrum fragmentieren die Verbindungen 43a-e nach demselben Prinzip: Die Moleküle brechen an zwei Stellen so, daß ein Benzoylbruchstück, das von einer Ausnahme abgesehen, den Base-Peak bildet und ein parasubstituiertes Benzylfragment neben $\dot{H}C{=}O$ bzw. Kohlenmonoxid entstehen.
Die zweite Möglichkeit der Fragmentierung des Oxiranrings unter Ausbildung von p-substituierten Benzaldehyden und Acetophenonbruchstücken ist weniger effizient und unterbleibt bei 43e ganz. Interessanterweise finden sich in allen Spektren die Peak-Kombinationen m/e= 89,90,91 und m/e=63,64,65 sowie m/e=165. Erklärbar ist dieses Phänomen, wenn eine elektronenstoß-induzierte Umlagerung unter Benzoylwanderung gleich der, die H.O.House[32] bei α,β-Epoxi-Ketonen beobachtet hat; vorausgesetzt wird. Am Beispiel des p-methyl-substituierten Epoxiketons soll dieser Zerfall demonstriert werden (Abb. 15).

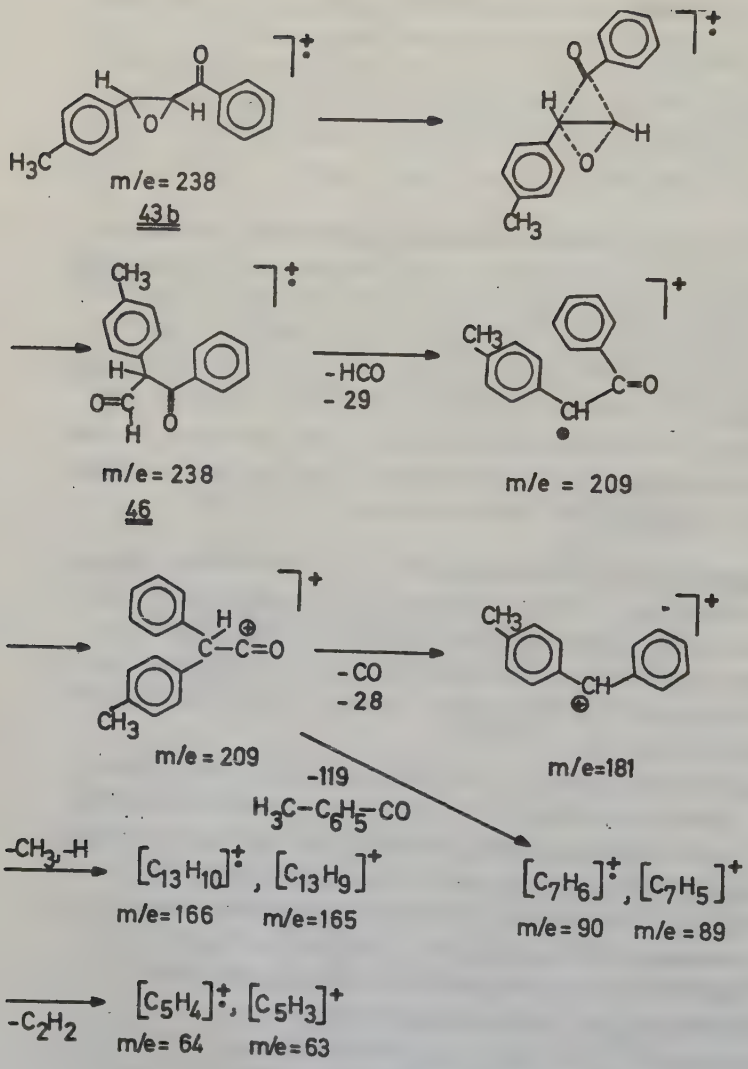
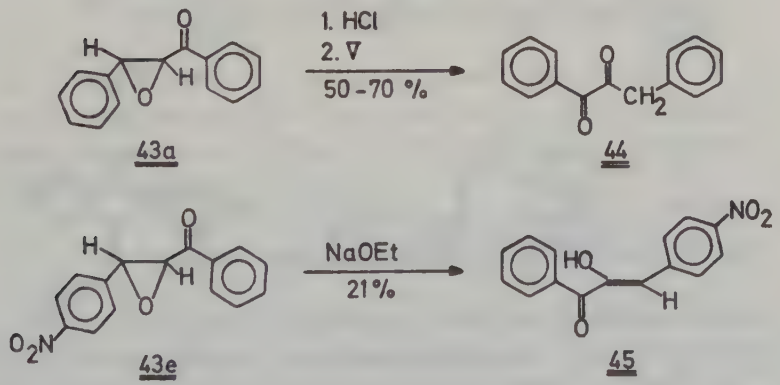

m/e= 238
43b
m/e= 238
46
-HCO
- 29
m/e = 209
-CO
-28
m/e = 209
m/e=181
-119
$H_3C-C_6H_5-CO$
$-CH_3,-H$
$[C_{13}H_{10}]^{+\cdot}$, $[C_{13}H_9]^+$
m/e=166
m/e=165
$[C_7H_6]^{+\cdot}$, $[C_7H_5]^+$
m/e= 90
m/e = 89
$-C_2H_2$
$[C_5H_4]^{+\cdot}$, $[C_5H_3]^+$
m/e= 64
m/e=63

Abb. 15

Das Molekülion lagert sich unter Benzoylwanderung zu dem entsprechenden p-substituierten Formyldesoxybenzoin 46 um. Dieses spaltet $\dot{H}C{=}O$ m/e=29 ab. Nach erneuter Umlagerung -der Phenylrest wandert jetzt- wird aus dem entstandenen Phenyl-p-methyl-phenyl-Keton-Ion Kohlenmonoxid abgespalten. Das Fragment m/e=181 zerfällt in der angegebenen Weise weiter. Die Ringöffnung der Epoxiketone zu den α-Diazoketonen kann alternativ mit Natriumethylat[31] oder mit Chlorwasserstoff[33] erfolgen. Bei der Darstellung von 1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44 hat sich Chlorwasserstoff und bei 2-Hydroxy-1-phenyl-3-p-nitrophenyl-2-propen-1-on 45 Natriumethylat bewährt.



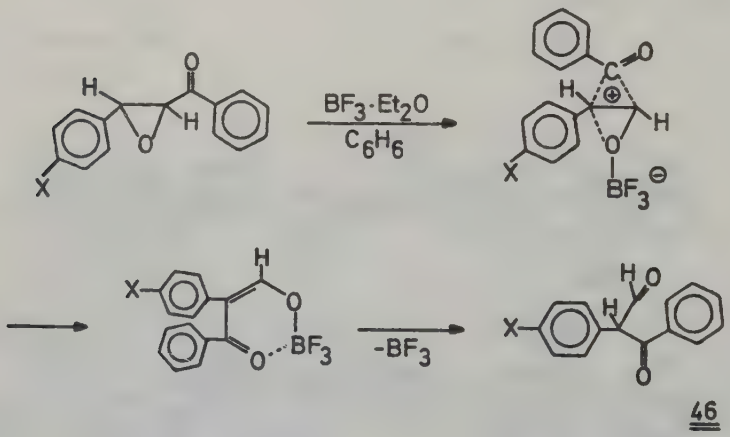
43a 44 43e 45

Abb. 16

Verbindung 44 liegt vollständig als Diketon vor. Sie bildet hellgelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 35-36°C und wird zu 50-70% erhalten. Verbindung 45 liegt dagegen nur in der Enolform vor. Die hellgelbe Substanz schmilzt bei 99-102°C (21% Ausbeute).

Das nach der Addition von Chlorwasserstoff an 2-Phenyl-3-benzoyloxiran 43a intermediär auftretende Chlorhydrin wird nicht isoliert. Vermutlich tritt ein Diastereomerengemisch der erythro-und threo-Form auf, wobei allerdings die threo-Form, die unter Retention aus dem trans-Epoxiketon 43a entsteht, aus sterischen Gründen leichter HCl eliminiert zu 44[34].

Bei Einwirkung von Bortrifluorid-etherat auf α,β-Epoxiketone erfolgt Umlagerung zu entsprechenden Formyldesoxybenzoinen 46[32].



46

Abb. 17

Das erhaltene 1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44 bildet den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche zur Darstellung des gewünschten Diazoketons 1,3-Diphenyl-3-diazo-1,2-propandion 1c.

3.1.2.2. Diazogruppenübertragung nach Regitz

In Verbindungen mit aktivierten Methylengruppen kann mit Tosylazid unter Einwirkung von Basen in einem Schritt die funktionelle Gruppe $C=N_2$ eingeführt werden[35]. Am besten gelingt dies, wenn die Methylengruppen bei diesem Verfahren durch eine oder zwei Carbonylfunktionen aktiviert sind[36]. Analog der Darstellung von Azibenzil[37] wurde an 44 die Diazogruppenübertragung versucht, was aber mißlang, da 44 sich unter dem Einfluß der Base zersetzt. Auch bei Verwendung von schwächeren Basen war eine Zersetzung nicht zu verhindern. Über ähnliche Ergebnisse an ähnlich strukturierten Verbindungen berichtete später Regitz[38].

3.1.2.3. Entformylierende Diazogruppenübertragung

Die Formylierung der Ausgangsketone erfolgt wie z.B. bei Desoxybenzoin[39] mit starken Basen. Bereits schwächere Basen haben jedoch die Zersetzung der Ausgangsverbindung 44 zur Folge.

3.1.2.4. Diazogruppenübertragung im Zweiphasensystem

Als eine schonende Methode bei der die Ausgangsverbindung "nicht direkt" der Base ausgesetzt ist, bot sich die Diazogruppenübertragung im Zweiphasensystem[40] an. Als organische Phase diente Benzol, die anorganische Phase war verdünnte Natronlauge und als Phasentransferkatalysator wurde Tetrabutylammoniumjodid verwendet. Nach Beendigung der Reaktion zeigte das Rohprodukt keine "Diazo-bande" im IR-Spektrum.

3.1.2.5. Versuch der Darstellung von 1,3-Diphenyl-3-diazo-1,2-propandion 1c nach dem von Rosenberger und Yates vorgeschlagenen Prozess

Die Reaktion, die Rosenberger und Yates[42] beschreiben, stellt eine entformylierende Diazogruppenübertragung dar. Der Unterschied zu den von Regitz und Rüter durchgeführten Varianten[41] besteht darin, daß zunächst die gebildeten α-Formylketone 47 mit Diethylamin in die entsprechenden Enamine 48 überführt werden und dann erst die Umsetzung mit Tosylazid und Diethylamin zu den gewünschten α- Diazoketonen 1 erfolgt[42].

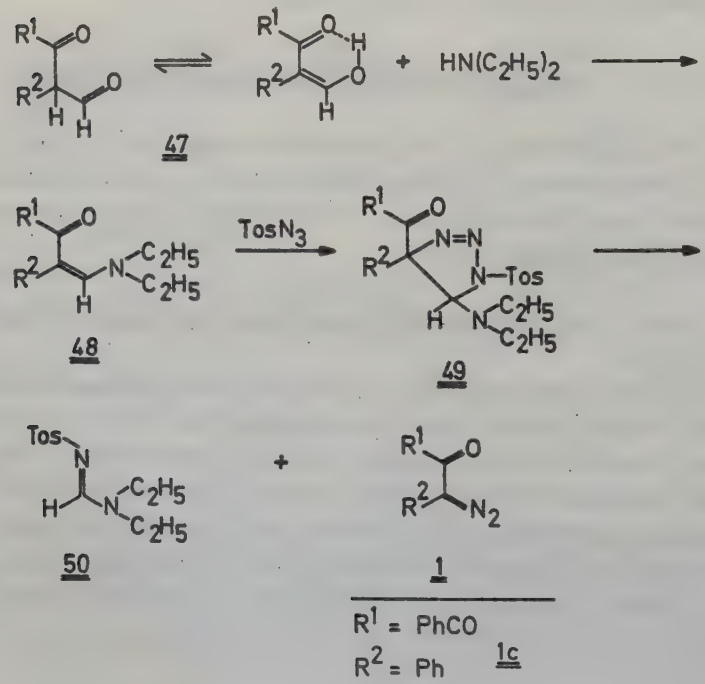
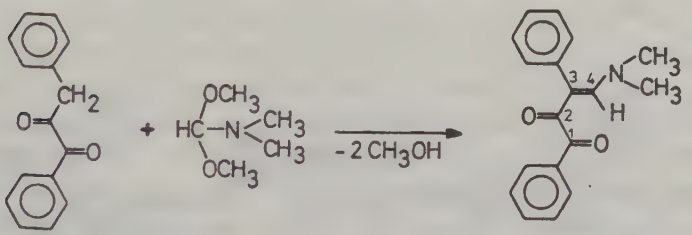


Abb. 18

Es wurde nun versucht auf der Stufe des Enamins 48 die oben formulierte Reaktion beginnen zu lassen und das gewünschte Diazoketon 1c zu erhalten.

3.1.2.5.1. Umsetzung von 1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44 mit Dimethylformamid-dimethylacetal 51

1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44[33] wird mit dem Dimethylacetal des Dimethylformamids[43] 51 direkt zum gewünschten Enamin 52 umgesetzt[44].



44 51 83% 52

Abb. 19

1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52 ist ein vinyloges Säureamid.
Solche Enaminketone des allgemeinen Typs O=C(R)-CH=CH-N(Me)$_2$ zeigen infolge Resonanzstabilisierung nach $^{\ominus}$O-C(R)=CH-CH=N$^{\oplus}$(Me)$_2$ behinderte Rotationen[45] um die C=C und C=N-Bindungen. Bei im Sinne der NMR-Zeitskala langsamem Verlauf dieser dynamischen Prozesse ist eine getrennte Beobachtung der s-cis/s-trans-Rotameren möglich. Die Gleichgewichtskonzentration hängt sehr stark von der Größe des Substituenten R ab[46,47]. Das Enaminketon 52 läßt bei Raumtemperatur im NMR-Spektrum kein Rotamerengemisch erkennen.

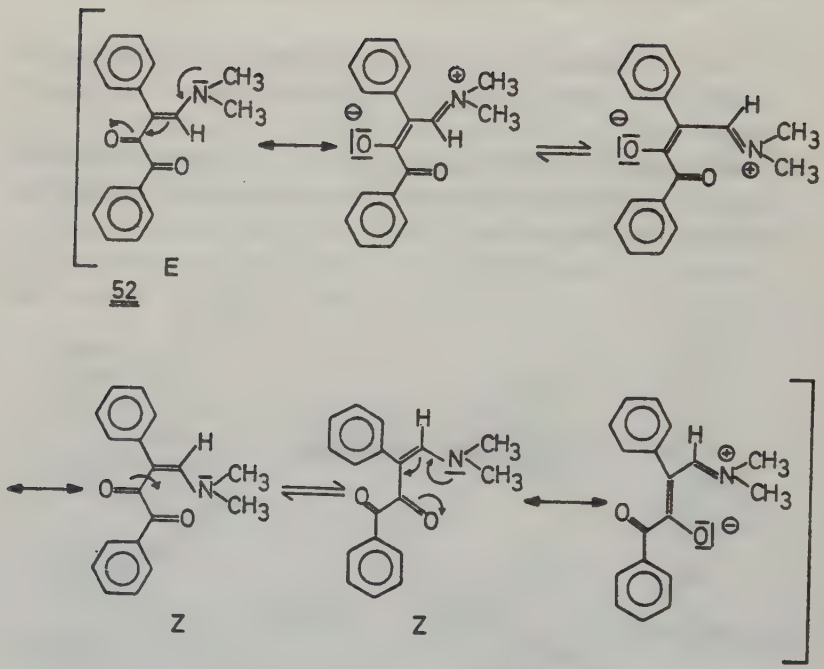


Abb. 20

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 52 ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur ist die Drehung um die C-H-Bindung nur wenig behindert. Bei δ = 2,6 ppm befindet sich ein breites Singulett; die aromatischen Protonen sowie der olefinische Wasserstoff liegen zwischen 7,2 und 8,3 ppm. Bei

Abkühlung der Probe auf + 17°C ist der Koaleszenz-Punkt erreicht. Vermindert man die Temperatur der Meßprobe noch weiter, zeigen sich im Spektrum zwei Singuletts, die bei 2,26 und 2,75ppm liegen. Eine weitere Aufspaltung deutet das Einfrieren der Rotation um die C-2—C-3-Bindung an.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum läßt ebenfalls Temperaturabhängigkeit erkennen. In dem bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektrum sind die Signale der Carbonylfunktionen bei 191,8 und 196,2ppm. Im Bereich von 126,8 bis 134,4ppm befinden sich die Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome. C-3 tritt bei 109,4ppm und C-4 (es trägt den Dimethylaminorest) bei 153,7ppm auf. Die Koaleszenz beider Methylgruppen des Dimethylaminorests wird durch die Verbreiterung des Signals bei 45,Cppm angezeigt. Bei Abkühlung auf -10°C spaltet sich die zuvor breite Bande in zwei schlanke, bei 39,3 und 47,0ppm liegende Signale auf, bei denen eine weitere Aufspaltung angedeutet ist.

Im IR-Spektrum zeigt diese Verbindung neben der CH-Valenzschwingung bei 3050 cm^{-1} eine Bande bei 1680 cm^{-1} und eine etwas kleinere bei 1650 cm^{-1}. Sie geben die Absorptionen der CO-Funktionen an. Zwischen 1625 und 1525 cm^{-1} liegt eine breite, intensive Bande für die C=C-Schwingungen.

Im Massenspektrum liegt der Base-Peak bei m/e=174. Er entsteht aus dem Molekülpeak m/e=279 durch Abspaltung eines Benzoylrestes. Dieser zerfällt zum Phenylrest und dem $[C_4H_3]^+$-Fragmention bei m/e=51. Das Ion m/e=174 fragmentiert sukzessive unter CO-Abspaltung zu m/e=146, dann unter zweimaligem Verlust einer Methylgruppe über m/e=131 zu m/e=116. Die Zerfallsreihe vom Molekülpeak bis zu m/e=116 ist durch metastabile Peaks gesichert.

3.1.2.5.2. Umsetzung von 1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52 mit Tosylazid und Dimethylamin

Die Synthese wird analog der von Rosenberger und Yates ausgearbeiteten Variante der entformylierenden Diazogruppenübertragung durchgeführt[42].
Man erhält dabei zu 60 % 2,4-Diphenyl-5-dimethylamino-[2H]-3-furanon 53 mit dem Schmelzpunkt 182-183°C.

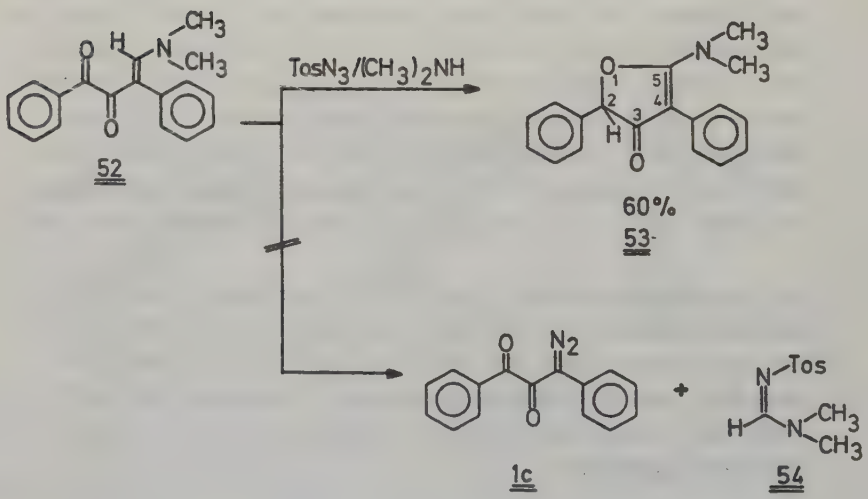


Abb. 21

Das gebildete Furanon 53 ist chiral (asymmetrisches C-Atom in C-2) und wird als Racemat erhalten.

Im IR-Spektrum liegen die CH-Valenzschwingungen bei 3020 cm^{-1}. Die Bande der Carbonylfunktion erscheint bei 1730 cm^{-1} und liegt damit im Bereich von Fünfringketonen.

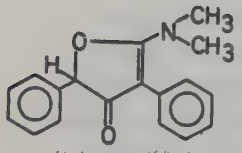
deren Absorptionsfrequenz durch α,β-Konjugation erniedrigt wurde. Eine breite Bande zeigt sich bei 1620 cm^{-1}. Hier fallen die C=C-Valenzschwingungen der Phenylreste mit der der olefinischen Doppelbindung zusammen.

Im Massenspektrum entsteht aus dem Molekülion m/e= 279 durch Abspaltung von β-Dimethylaminophenylacetylen bei der Hauptfragmentierung der Base-Peak m/e= 134. Für diesen Zerfall findet sich ein metastabiler Peak. Das Ion m/e=134 zerfällt nacheinander zu m/e= 118, m/e =89/90/91 und schließlich m/e = 63/65. Die zweite Zerfallsreihe, die Peaks geringerer Intensität bildet, beginnt mit Ausstoßung von Phenylacetylen aus dem Molekülion zu m/e= 178. Dieses liefert durch DMF-Abspaltung das Fragmention m/e = 105.

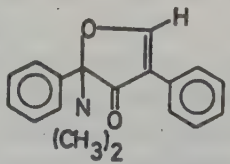
Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegen die beiden Methyl-Signale der Dimethylaminogruppe um rund 0,6 ppm getrennt als schlanke Singuletts bei 2,48 und 3,19 ppm. Der Wasserstoff, der an das chirale C-2-Atom gebunden ist, bildet bei 4,85 ppm ein Singulett. Das Multiplett, welches die beiden Phenylreste bilden, befindet sich zwischen 7,3 und 8,6 ppm. Die Integration der Signale stimmt mit der Verteilung der Wasserstoffe überein.
Das Spektrum zeigt keine Temperaturabhängigkeit: bei Erhitzen der Meßprobe auf +140°C tritt keine Signalveränderung auf! Zu dem schon beim Enaminketon 52 beschriebenen Effekt kommt hier noch die sterische Hinderung hinzu.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum finden sich die Methylsignale bei 45,7 und 50,8 ppm. Der asymmetrische Kohlenstoff (C-2) liegt bei 77,0 ppm; die olefinischen Kohlenstoffe C-4 und C-5 bei 90,8 und 172,4 ppm. Bei 188,2 ppm absorbiert der Carbonylkohlenstoff C-3; die aromatischen Kohlenstoffe erscheinen im Bereich von 132,4 bis 125,5 ppm.

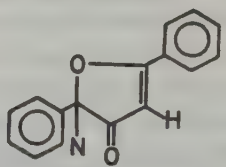
Erfolglos bleibt die Suche nach dem gewünschten Diazoketon 1c auch bei anderer Reaktionsführung wie z. B. Änderung des Lösungsmittels, der Temperatur oder der Base.
Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 21 angegeben, jedoch mit Diethylamin als Base, bildet sich das gleiche Furanon mit der Dimethylaminofunktion am C-5-Atom. Dieses Versuchsergebnis zeigt, daß bei den durchgeführten Reaktionen die Dimethylaminofunktion des Reaktionsprodukts aus der Ausgangsverbindung 52 stammt und somit ein intermolekularer Prozess ausgeschlossen werden kann.
Der genaue Reaktionsmechanismus des Ringschlusses wurde nicht untersucht. Der Vergleich von Ausgangsverbindung und Produkt läßt erkennen, daß nur der Wasserstoff seine Position am Grundgerüst wechselte.



53



53a



53b

Abb. 22

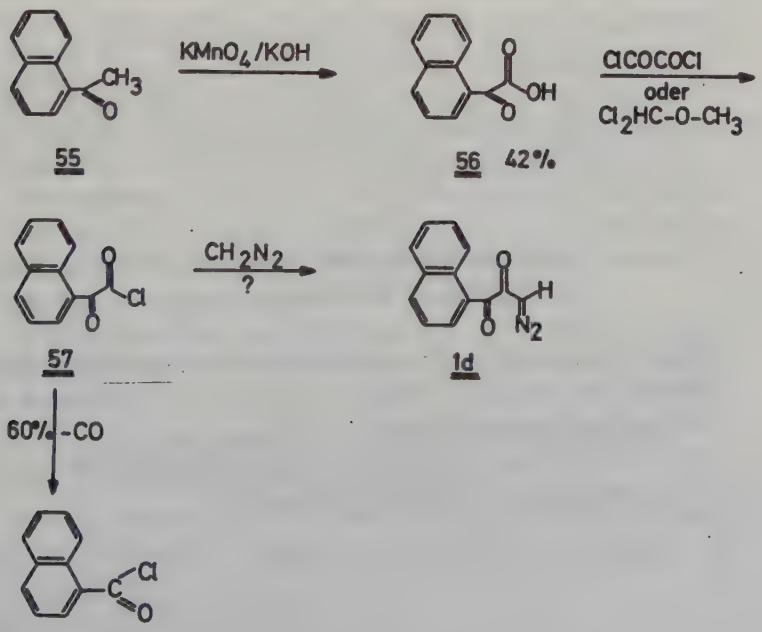
Andere Varianten, die einen Substituentenaustausch beinhaltet hätten, um Verbindung 53a und 53b zu bilden, traten nicht ein.
2,5-Diphenyl-2-dimethylamino-3-furanon 53b wurde in der Literatur beschrieben[48], mit anderen spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften als 53. Sein Schmelzpunkt ist um rund 60°C niedriger als der von 53.

Gegen 2,4-Diphenyl-2-dimethylamino-3-furanon 53b als Reaktionsprodukt spricht zum einen der massenspektrometrische Zerfall (keine Bildung von m/e = 134 als Base-Peak möglich) zum anderen die Signallage des Wasserstoffs der sich am Ring befindet (im ^{1}H-NMR-Spektrum). Bei Verbindung 53 erhält man dafür als chemische Verschiebung δ=4,85 ppm. Ein olefinisches Proton wie in 53 b müßte bei tieferem Feld absorbieren!

3.2. Verbindungen mit Naphthoylresten als potentiell wandernden Gruppen

Am Beispiel von 1-α-Naphthyl-3-diazo-1,2-propandion 1d sollen beide Reaktionswege, die zur Synthese der Verbindungen versucht wurden, aufgezeigt werden.

Weg A



55 56 42% 57 1d

Abb. 23

Weg B

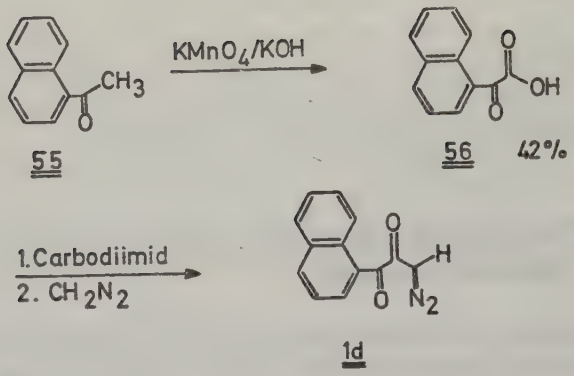


Abb. 24

Die Darstellung der α-Naphthylglyoxylsäure 56 aus 1-Acetylnaphthalin 55 wurde in der Literatur beschrieben[49]. Verbindung 56, welche gelbe kubische Kristalle mit dem Schmelzpunkt 105° C(Benzol/Petrolether) bildet, entsteht mit einer Ausbeute von 42 %.

3.2.1. Syntheseversuch von 1-α-Naphthyl-3-diazo-1,2-propandion 1d nach Weg A

Weg A entspricht der am häufigsten angewandten Methode, α-Diazoketone über Säurechloride durch Umsetzung mit Diazomethan herzustellen.
Zur Darstellung des α-Ketocarbonsäurechlorids 57 wurden zwei schonende Verfahren angewandt.

3.2.1.1. Synthese des Säurechlorids 57 mit Oxalylchlorid

Diese Methode hatte sich bei der Darstellung des Phenylglyoxylsäurechlorids[25] 34 (Abb. 10, S.15) sehr gut bewährt. Nach erfolgter Reaktion von 56 mit Oxalylchlorid decarbonylierte α-Naphthylglyoxalsäurechlorid 57 bei der Destillation und ergab zu 60 % (Kp_9 124°C) 1-Naphthoesäurechlorid.
Im Massenspektrum konnte vor der Destillation neben einer höhermolekularen Substanz in der Reaktionslösung das gewünschte Produkt nachgewiesen werden. Für die Weiterverarbeitung eignet sich das Rohprodukt jedoch nicht.

3.2.1.2. Synthese des Säurechlorids 57 mit Dichlormethyl-methylether

Ein sehr schonendes Verfahren zur Synthese von α-Ketocarbonsäurechloriden ist die Umsetzung mit Dichlormethylmethylether[50]. Trotz der günstigen Bedingung wurde ein Reaktionsgemisch aus α-Naphthylglyoxylsäurechlorid 57 und 1-Naphtoesäurechlorid erhalten, wobei letzteres sogar einen Anteil von nahezu 70 % am Gemisch hatte.
Das entstandene Reaktionsgemisch der beiden Säurechloride wurde ohne vorherige Reinigung durch Destillation mit Diazomethan umgesetzt um die gewünschte Diazoverbindung 1d zu erhalten.
Die Reindarstellung von Substanz 1d war infolge von Zersetzung bei der Säulenchromatographie nicht möglich.

3.2.2. Syntheseversuch von 1-α-Naphthyl-3-diazo 1,2-propandion 1d nach Weg B

Das von G. Holt et al.[30] entwickelte und hier als Weg B (Abb. 24) begangene Verfahren, die direkte Synthese von

Diazoketonen aus Carbonsäuren mit Carbodiimid und Diazomethan unter Umgehung der Säurechloride, erwies sich als ungeeignet, das gewünschte Diazoketon 1d zu synthetisieren.
Ähnliche Schwierigkeiten traten bei der Synthese von β-Naphthyl-3-diazo-1,2-propandion 1e auf. Ausgehend von 2-Acetyl-Napthalin wurde nach einem modifizierten Verfahren[51] mit $KMnO_4$/Pyridin die β-Naphthylglyoxylsäure hergestellt.
Aufgrund der Zersetzlichkeit des Säurechlorids und des Diazoketons mißlang die Reindarstellung von 1e.

3.3. Verbindungen mit dem Acetylrest als potentiell wandernder Gruppe

3.3.1. Reaktion von Diacetyl-monoketal mit Brenztraubensäureester-ketal

Der Versuch der Darstellung von 1f folgte dem in Abb. 25 angegebenen Weg. Zunächst wurden aus Diacetyl 58 und Brenztraubensäureethylester 61 mit Glykol 59 die Monoketale 60 und 62 hergestellt[52,53] und anschließend einer Kondensationsreaktion[54] unterworfen, um das Tetraketon 64 zu erhalten. Durch Diazogruppenübertragung sollte dann das gewünschte 4-Diazo-2,3,5,6-hepta-tetra-on 1f dargestellt werden.
Verbindung 63 wurde jedoch nicht erhalten. Statt des Kondensationsproduktes entstand das Umesterungsprodukt 65.
Die Ethoxygruppe des Esters 62 wird dabei in einer Umesterung ausgetauscht. Die neue Alkoholkomponente entsteht durch Reduktion des Ketons 60.

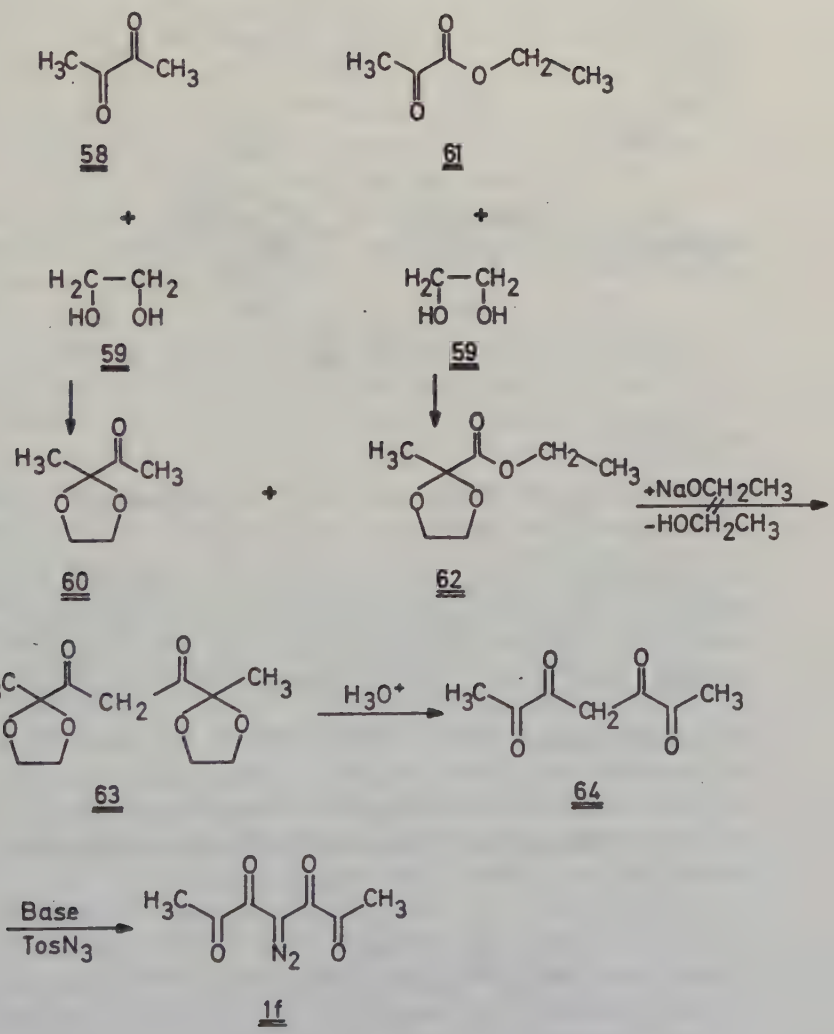


Abb. 25

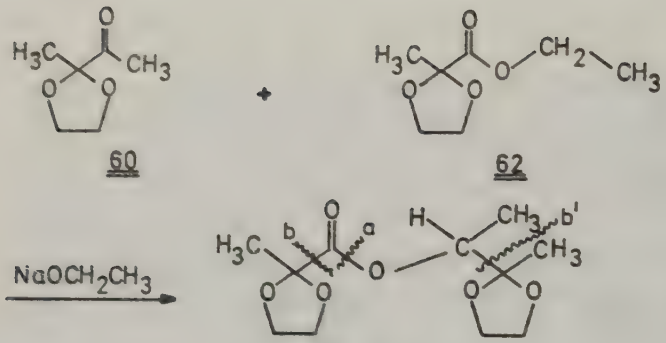
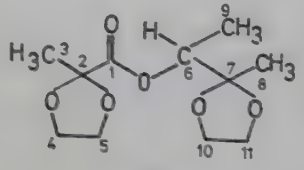


Abb. 26

Verbindung 65 ist chiral und wird als Racemat mit einer Ausbeute von 17 % erhalten.

Im IR-Spektrum zeigen sich bei 2880 und 2980 cm^{-1} zwei Banden für die CH-Valenzschwingungen. Die CO-Valenzschwingung tritt bei 1740 cm^{-1} auf. Bei 1445 und 1380 cm^{-1} befinden sich Banden für CH-Deformationsschwingungen.

Im Massenspektrum tritt der Molekülpeak bei m/e=246 auf. Die Peaks m/e=115,88,87 und 43 (Acetyl) haben eine Intensität über 80 % und zeigen die Hauptfragmentierung der Verbindung 65 an. Demnach zerfällt das Molekülion an den Stellen a und b (b') der Abb. 26.



65

Abb. 27

Im ^{1}H-NMR-Spektrum treten folgende Signale auf: Bei hohem Feld werden ein Duplett bei δ =1,2ppm (J=6,5Hz; C-9-H_3) sowie zwei Singuletts bei δ =1,27ppm (C-8-H_3) und δ = 1,48ppm (C-3-H_3) von den Methylgruppen hervorgerufen. Das zweite Signal des Dupletts fällt mit dem Singulett von C-8-H_3 fast zusammen. Die Absorptionen der beiden Dioxolangruppierungen bilden je ein Singulett bei δ =3,93 und 4,0ppm. Der Wasserstoff an C-6 liefert durch Kopplung mit der Methylgruppe C-9 ein Quartett mit dem Zentrum bei 4,84ppm und der Kopplungskonstanten von J=6,5Hz.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen sich neun Signale, deren Zuordnung mit Hilfe der off-resonance-Methode ermittelt werden konnte. Der Carbonyl-Kohlenstoff absorbiert bei tiefstem Feld und liegt bei 169,1 ppm (C-1). Weiter folgen bei höherem Feld C-2 108,8ppm und C-7 105,0ppm. Das chirale C-Atom C-6 liegt bei 72,8ppm. (C-4) und (C-5) sowie (C-10) und (C-11) sind chemisch nicht äquivalent, ihre chemische Verschiebung ist jedoch sehr ähnlich. Ihre Signale finden sich bei 65,3 (3 C-Atome) und 64,8 (1 C-Atom)ppm. Die C-Atome der Methylgruppen liegen bei hohem Feld: 21,5ppm (C-3), 18,9ppm (C-8) und 14,6ppm (C-9).

3.4. N,N-disubstituierte α-Diazocarbonsäureamide

α-Diazoverbindungen mit NR_2-Gruppen als wandernden Resten sollten sich schlecht umlagern. Solche Verbindungen sind bezüglich der Wanderungsfähigkeit noch wenig untersucht worden. Ihre präparative Bedeutung erlangen diese Verbindungen durch intramolekulare Insertionen, die sie bevorzugt vor der Wolff-Umlagerung eingehen. Als Beispiel mag das von R.R. Rando[55] untersuchte 2-Diazo-essigsäurediethylamid 66 dienen:

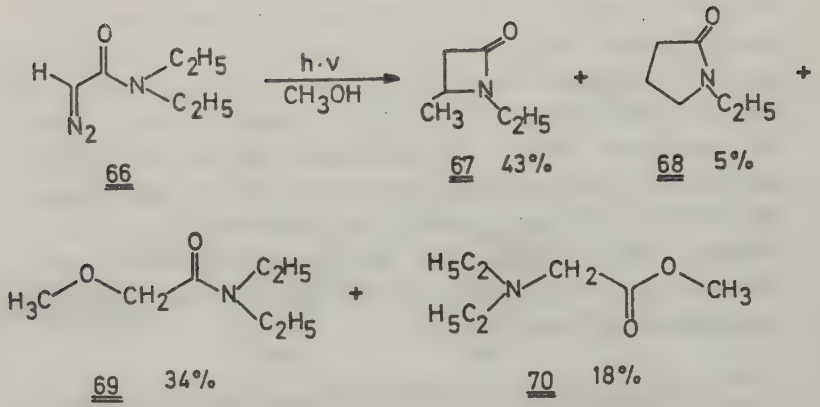
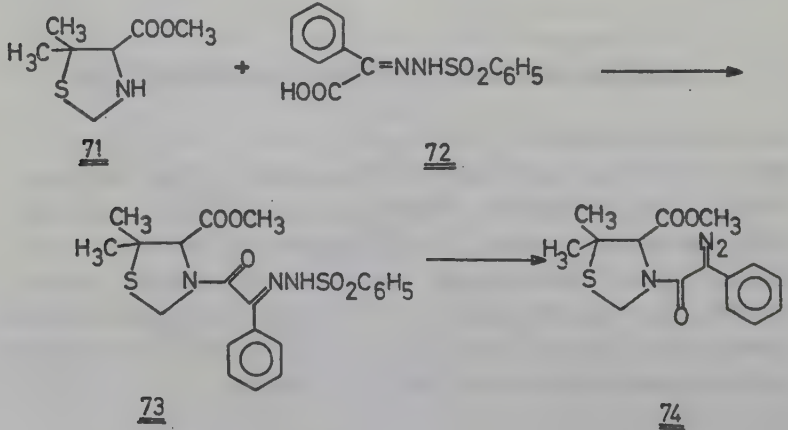
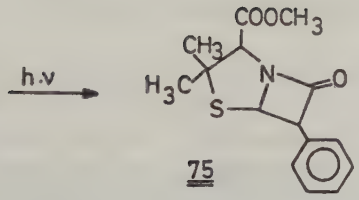


Abb. 28

Nur Verbindung 70 entsteht durch Wolff-Umlagerung. E.J. Corey et al.[56] nutzten die in aprotischen, nicht polaren Lösungsmitteln mit relativ großer Ausbeute stereospezifisch ablaufende β-Lactam-Bildung solcher Verbindungen und eröffneten damit einen günstigen präparativen Zugang zu Penicillin-Derivaten wie 75.

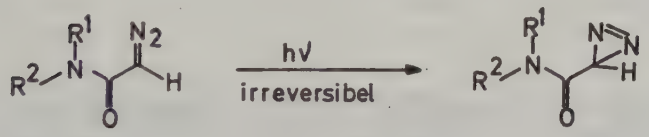




75

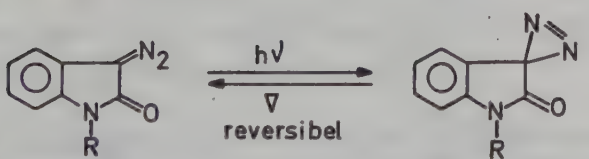
Abb. 29

Ein weiterer interessanter Aspekt solcher α-Diazoamide ist die photochrome Valenzisomerisierung[57,58] der Diazofunktion zu Diazirinen 77.



76 77

Abb. 30[57]



78 79

R = H, CH_3, H_2C–Ph

Abb. 31[58]

Verbindungen ähnlichen Charakters werden im folgenden Abschnitt betrachtet.

3.4.1. Bildung und Spaltung des Tosylhydrazons von Phenylglyoxylsäurepiperidylamid

Der erste Reaktionsschritt zur geplanten Darstellung der Verbindung 1h ist die Aminolyse des Carbonsäurechlorids 34 mit Piperidin 80[59]. Es entsteht dabei Phenylglyoxylsäurepiperidylamid 81 zu 28 %. Dieses läßt sich mit Tosylazid zu Phenylglyoxylsäurepiperidylamid-2-tosylhydrazon 82 mit einer Ausbeute von 50 % umsetzen. Der letzte Schritt, die Spaltung des Tosylhydrazons mit Basen, gelang nicht. Um das Diazoketon 1h zu erhalten, wurde die Spaltung mit verdünnter Natronlauge[60,61], mit basischem Aluminiumoxid[62] und mit Natriumhydrid[56] versucht. Die vorliegende Amidfunktion erwies sich in allen Fällen als zu labil.

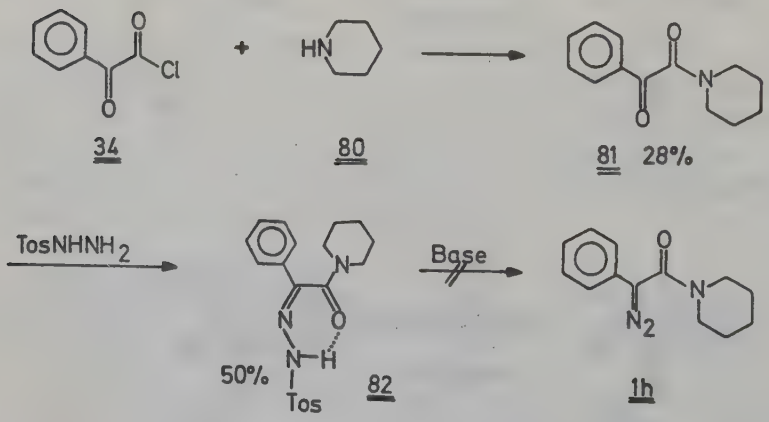


Abb. 32

Im Massenspektrum von Verbindung 81 liegt der Molekülpeak bei m/e=217. Aus diesem entstehen die Fragmentionen m/e=188,189. Die Hauptfragmentierung erfolgt jedoch durch Bruch der CO-CO-Bindung, wobei sich das Benzoylion (m/e=105) und das Piperidylcarbonylion (m/e=112) (Base-peak)

bilden. Das letztere zerfällt weiter in das Piperidylion m/e=84 aus dem sich durch Abspaltung von 15 Masseneinheiten das Ion m/e = 69 bildet. Das Benzoylion zerfällt stufenweise zu dem Phenylion und dem $[C_4H_3]^+$-Ion.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung 81 zeigen die Wasserstoffe des Piperidylrestes drei breite Signale. Bei δ =1,6ppm liefern die sechs Wasserstoffe von drei Methylengruppen ein breites Singulett. Die beiden Methylengruppen, die unmittelbar an den Stickstoff gebunden sind, zeigen breite Absorptionen bei 3,2 und 3,6ppm. Beide CH_2-Gruppen sind deshalb nicht chemisch äquivalent, weil durch einen partiellen Doppelbindungscharakter die Rotation um die CO-N-Bindung eingeschränkt ist. Zwischen 7,3 und 8ppm absorbieren die fünf aromatischen Wasserstoffe und bilden ein Multiplett.

Phenylglyoxylsäurepiperidylamid-2-tosyl-hydrazon 82 zeigt ein bandenreiches IR-Spektrum. Bei 2900 cm^{-1} liegt die CH-Valenzschwingung; die CH-Deformationsschwingung findet sich bei 1440 cm^{-1}. Die SO_2-Valenzschwingungen bilden starke Banden bei 1320 und 1145 cm^{-1}. Die CO-Valenzschwingung (Amid I) zeigt sich bei 1625 cm^{-1} und die NH-Valenzschwingung bei 3000 cm^{-1}. Die Werte beider Banden sind infolge Wasserstoffbrückenbildung nach tieferer Frequenz verschoben.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 82 finden sich wiederum drei Signalgruppen, die von den Methylenwasserstoffen des Piperidylrestes stammen. Die sechs Wasserstoffe der drei N-fernen Methylengruppen des Piperidylrestes bilden das Multiplett zwischen 1,1 und 1,8ppm. Die beiden stickstoffbenachbarten Methylengruppen rufen zwischen 2,9 und 3,2ppm und 3,4 und 3,8ppm Multipletts hervor.

Die Methylgruppe des Tosylrestes liegt bei 2,38ppm und die aromatischen Wasserstoffe des Phenyl-und Tosylrestes geben je ein Multiplett zwischen 7,2 und 8ppm. Der Wasserstoff am Stickstoff der Hydrazonofunktion absorbiert bei 11,0ppm.

3.4.2. N,N-Diphenyl-phenylglyoxylsäureamid

Die Darstellung von 2-Diazo-2-phenylessigsäurediphenylamid 1i wurde auf die gleiche Weise wie unter 3,4.1. versucht. Ausgehend von Phenylglyoxylsäurechlorid 34, das mit Diphenylamin 83 umgesetzt wurde, konnte zu 35 % Phenylglyoxylsäurediphenylamid 84 erhalten werden. Dieses entzog sich jedoch aus sterischen Gründen einer weiteren Umsetzung mit Tosylhydrazin.

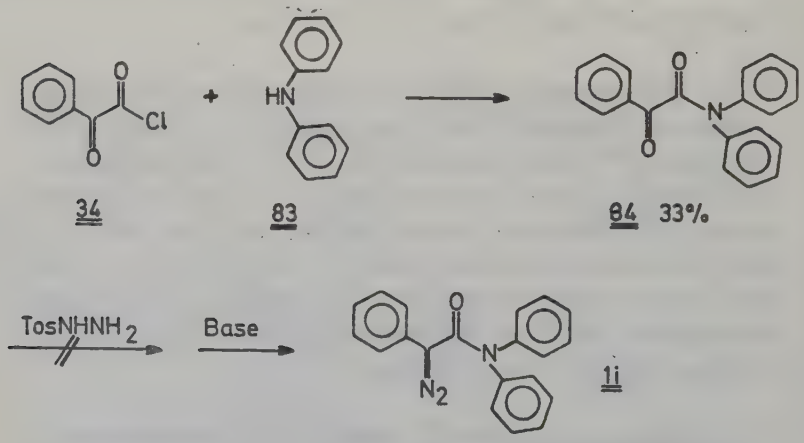


Abb. 33

Im IR-Spektrum von 84 liegen die CH-Valenzschwingungen der Phenylwasserstoffe bei 3050 cm^{-1}. Die Amidfunktion zeigt die Amid I-Bande bei 1660 cm^{-1}. Sie fällt mit der CO-Valenzschwingung der ketonischen CO-Funktion zusammen.

Im Massenspektrum von 84 liegt der Molekülpeak bei m/e= 301. Das Molekülion bricht bei der Hauptfragmentierung so auseinander, daß zwei Bruchstücke im Spektrum auftreten, und zwar die Diphenylaminionen m/e = 168, 167, wobei 167 den Basepeak bildet und das Benzoylion, welches weiter zum Phenyl-und zum $[C_4H_3]^+$-Ion zerfällt. Weit weniger intensive Peaks bilden das Benzoesäurediphenylamidion m/e=273, das durch CO-Abspaltung aus dem Molekülpeak hervorgeht, und das Ion bei m/e=180.

Auch ein zweiter Weg[63], 1h und 1i darzustellen, erwies sich bei diesen Verbindungen als nicht gangbar. Im ersten Schritt wird Phenylglyoxylsäure 33 mit Tosylhydrazin zum Tosylhydrazon dieser Säure umgesetzt. Danach sollte die Kondensation von sekundären Aminen wie Piperidin oder Diphenylamin mit Dicyclohexylcarbodiimid an die freie Carboxylgruppe erfolgen. Anschließend war die basische Zersetzung der Hydrazone zu den Diazoketonen geplant (Abb. 34).
Verbindung 85 (Schmp. 179°C) konnte mit einer Ausbeute von 47 % dargestellt werden, entzog sich aber der weiteren Umsetzung mit sekundären Aminen und Carbodiimid.

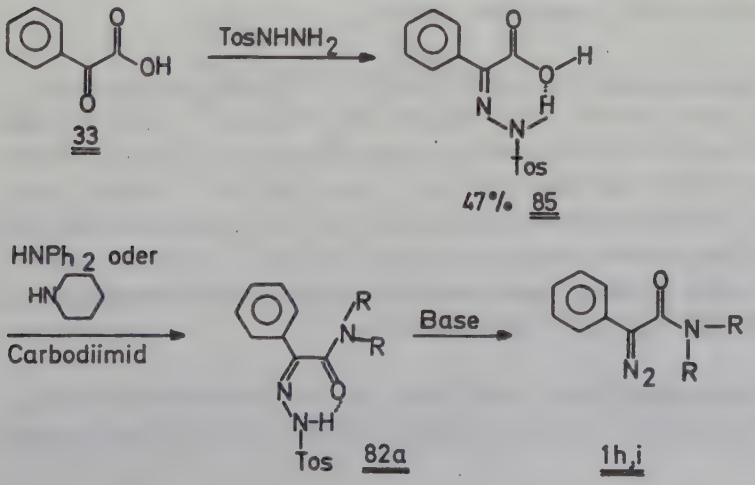
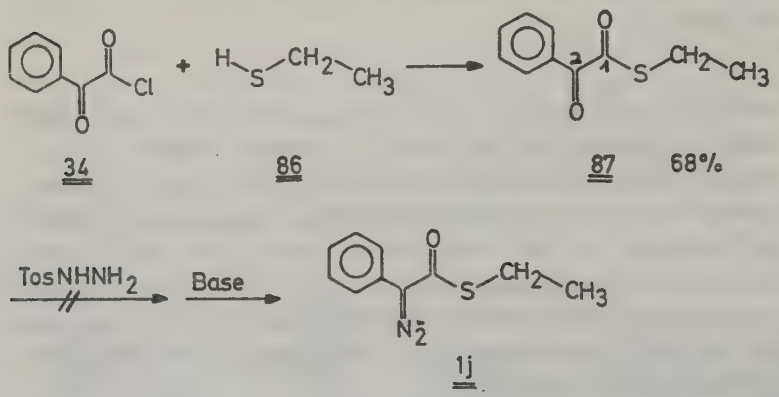


Abb. 34

3.4.3. Syntheseversuch von 2-Diazo-2-phenylthio-essigsäure-S-ethylester 1j

Verbindung 1j besitzt statt des disubstituierten Aminorestes eine Ethylmercaptogruppe als potentiell wandernden Rest. 1j sollte nach dem in Abb. 32 und 33 aufgezeigten Verfahren hergestellt werden.



34 86 87 68%

1j

Abb. 35

Der in der Literatur noch nicht beschriebene Thioester 87 konnte zu 68 % erhalten werden.

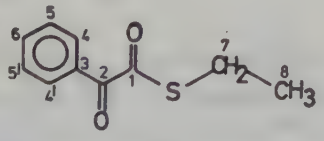
Im IR-Spektrum von 87 liegen die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3040 cm^{-1}. Für die aliphatischen CH-Valenzschwingungen zeigen sich drei Banden bei 2970, 2930 und 2880 cm^{-1}. Bei 1450 cm^{-1} findet sich die CH-Deformationsschwingung. Die CO-Valenzschwingung des Thiolesters absorbiert bei 1680 cm^{-1}. Für die aromatische CC-Schwingung ist ein Duplett mit Banden bei 1600 und 1590 cm^{-1} zu erkennen.

Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei m/e= 194. Das Ion bei m/e=166 geht durch eine für Ethylester

typische 1,2-Eliminierung durch Ethylenabspaltung aus dem Molekülion hervor (McLafferty-Umlagerung). Den Basepeak bildet das Benzoylkation, das sukzessive in das Phenyl-und $[C_4H_3]^+$-Ion zerfällt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt der Ethylrest der Verbindung ein Triplett mit der Kopplungskonstante von 7 Hz bei δ=1,33ppm und ein Quartett bei 3,0ppm mit der gleichen Kopplungskonstante. Das Multiplett, welches die Wasserstoffe des Phenylrestes bilden, befindet sich zwischen 7,2 und 8,2ppm.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum schließlich zeigt das Auftreten zweier Carbonylsignale, ein Hinweis, daß bei der Umsetzung von Phenylglyoxylsäurechlorid 34 mit Ethylmercaptan 86 in Gegenwart von Triethylamin keine Decarbonylierung stattgefunden hat. Die Signale liegen bei 192,7 (C-2) und 186,0 (C-1)ppm. Die Kohlenstoffe der Ethylgruppe absorbieren bei 13,5 und 22,9ppm. Die Signale der Phenylkohlenstoffe erscheinen bei 134,6; 131,4; 128,6 und 126,8ppm.



87

Abb. 36

Die Umsetzung von 87 mit Tosylhydrazin war nicht zu erreichen.

3.5. Verbindungen mit Estergruppen als potentiell wandernden Resten

α-Diazocarbonylverbindungen mit einer wenig anionotropen Estergruppe als möglich wanderndem Rest R^1 sind auf ihre Wanderungsfähigkeit wenig untersucht worden.
Nur bei 3-Diazobrenztraubensäuremethylester 88 sowie bei 3-Diazobrenztraubensäureethylester 90 wird von einer metallkatalysierten Umlagerung berichtet[22,23,64].
Da bei der metallkatalysierten Wolff-Umlagerung das Auftreten freier Carbene unwahrscheinlich ist, konnten diese Arbeiten nicht klären, ob α-Diazoketone mit Estergruppen sich nach dem Zwei-Stufen-Reaktionsmechanismus umlagern lassen.

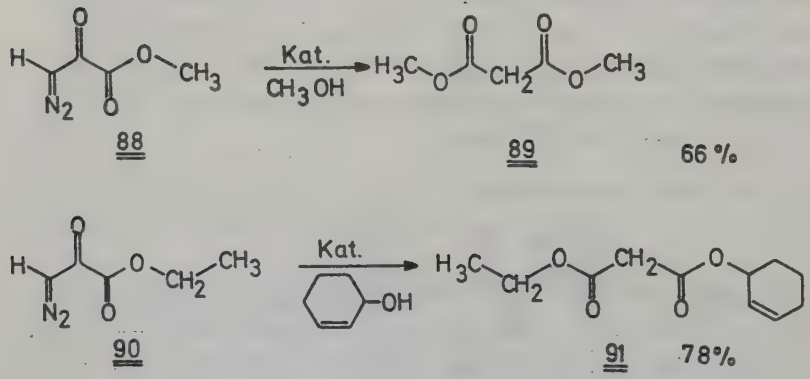


Abb. 37

Synthese von Oxalsäure-p-nitrophenylester-chlorid und Umsetzung mit Diazomethan

Die Darstellung des Diazoketons 11 war durch Umsetzung des p-Nitrophenyl-oxalsäureestermonochlorids 94 mit Diazomethan

geplant[67]. 94 wird aus dem Natriumphenolat 92[65] und Oxalylchlorid 93 synthetisiert[66].

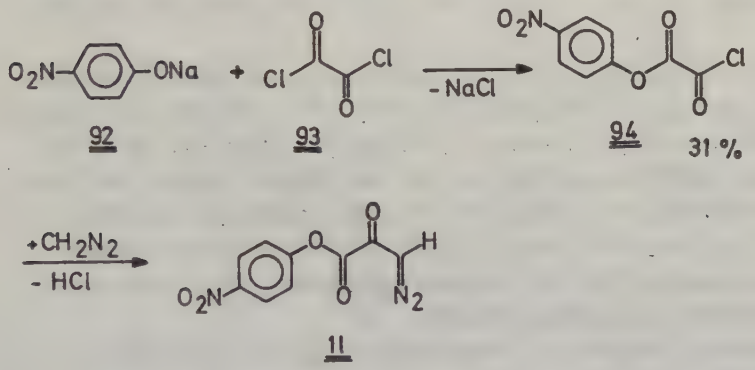


Abb. 38

Oxalsäure-p-nitrophenylesterchlorid 94 bildet farblose bis blaßgelbe Kristalle, die bei 67-70°C schmelzen. Die Ausbeute beträgt 31 %.

Im IR-Spektrum von 94 liegen die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3060 cm^{-1}. Bei 1760 cm^{-1} tritt eine starke Bande auf, welche auf die Valenzschwingungen der beiden CO-Funktionen zurückgeht. Die C=C-Valenzschwingungen des Benzolringes befinden sich bei 1590 cm^{-1} und die C-Cl-Bindung absorbiert bei 720 cm^{-1}. Starke Banden zeigt das Spektrum bei 1510 und 1350 cm^{-1}, die durch symmetrische und asymmetrische Schwingungen der NO_2-Gruppe zustandekommen.

Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei m/e= 229/231. Er zeigt das charakteristische Chlorisotopenmuster. Der Zerfall des Molekülions erfolgt durch Ab-

spaltung von Kohlenmonoxid zu $[C_7H_4ClNO_4]^+$ bei m/e = 201/203 (Cl-Muster). Aus diesem Kation spaltet sich Chlor ab unter Ausbildung des Peaks bei m/e = 166. Durch Eliminierung von Kohlendioxid entsteht das Nitrophenylkation, dessen Peak bei m/e = 122 den Basepeak bildet.

Bei der Reaktion von Oxalsäure-p-nitrophenylestermonochlorid 94 mit Diazomethan (Abb. 38) erweist sich das gewünschte α-Diazoketon 11 als extrem reaktiv. Es setzt sich sofort mit CH_2N_2 weiter um. Dabei werden drei Reaktionsweisen beobachtet: 1. die Insertion von CH_2; 2. die Epoxidbildung; 3. die Überführung der Diazomethylgruppe in die Chlormethylgruppe durch den entstandenen Chlorwasserstoff.
Isoliert werden die Verbindungen 99 und 100, die in jeweils drei Schritten aus 94 entstehen. Die Reihenfolge der Schritte (Abb. 39) bleibt offen.

Verbindungen 99 und 100 sind chiral und treten als Racemate auf. 2-Chlormethyl-2-p-nitrophenyloxycarbonyloxiran 99 wird mit einer Ausbeute von 12 % (Fp. 90-92°C) und 2-(2-Diazoacetyl)-2-p-nitrophenonoxymethyl-oxiran 100 von 2 % (Fp. 103-105°C) erhalten.

Im IR-Spektrum zeigt 99 bei 2850 bis 3080 cm^{-1} fünf Banden für die verschiedenen CH-Valenzschwingungen. Die CO-Valenzschwingung tritt bei 1760 cm^{-1} auf. Die CC-Schwingungen der aromatischen Kohlenstoffe bilden ein Duplett mit 1610 und 1590 cm^{-1}. Bei 1520 und 1350 cm^{-1} finden sich die Banden der NO_2-Gruppe. Charakteristische Banden des Oxirangerüsts befinden sich bei 1210, 895 und 780 cm^{-1}.

Das Massenspektrum von 99 zeigt den Molekülpeak bei 257/259 (Chlorisotopenmuster) und impliziert drei Zerfallsmöglichkeiten. Beim Hauptzerfall zerbricht das Mole-

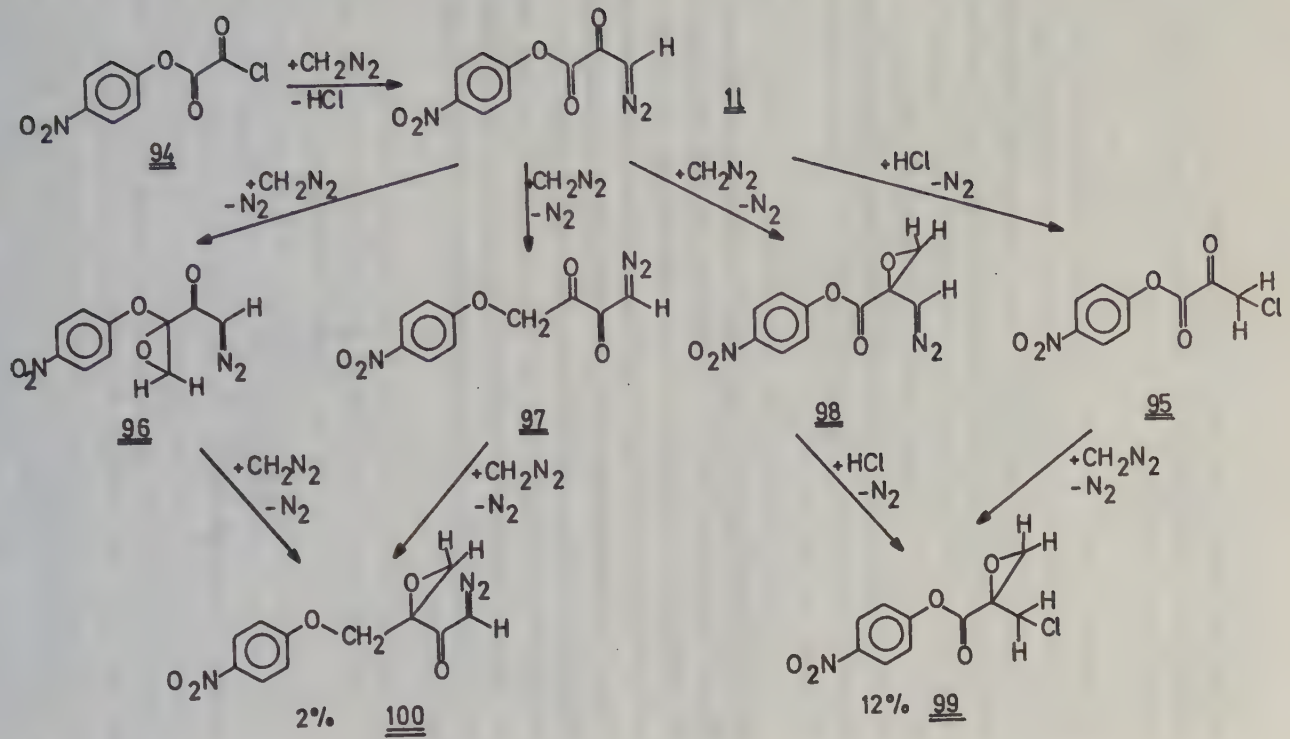
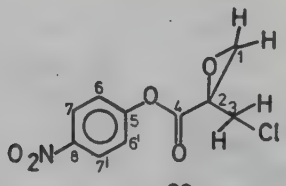

+CH2N2
-HCl
94
11
+CH2N2
-N2
+CH2N2
-N2
+CH2N2
-N2
+HCl
-N2
96
97
98
95
+CH2N2
-N2
+CH2N2
-N2
+HCl
-N2
+CH2N2
-N2
2%
100
12%
99

Abb. 39

külion so, daß neben dem Nitrophenylion m/e = 122 und CO_2 das Ion $[C_3H_4ClO]^+$ m/e =91/93, das den Basepeak bildet, entsteht.

Die zweite Zerfallsreihe wird durch Abspaltung von 70 Masseneinheiten ($C_3H_2O_2$) aus dem Molekülpeak unter Ausbildung des $[C_7H_6ClNO_3]^+$ -Ions bei m/e=187/189 eingeleitet. Dieses spaltet sukzessive Chlor und Formaldehyd ab und bildet die Ionen bei m/e=152 und m/e=122. Bei der dritten Fragmentierung schließlich bricht das Molekülion so auseinander, daß das p-Nitrophenoxeniumion bei m/e=138 und das $[C_4H_4ClO_2]^+$-Ion bei 119/121 auftreten.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 99 zeigt zwei AB-Systeme und ein AA'BB'-System (s.[68]). Das erste AB-System bilden die geminalen Wasserstoffe des Oxiranringes mit δ_A= 3,44 und δ_B=3,2ppm (J_{AB}=5,6 Hz). Die beiden Wasserstoffe der Chlormethylengruppe, die dem Chiralitätszentrum benachbart liegt, sind diastereotop und bilden das zweite AB-System; δ_A=4,17 und δ_B=3,84ppm (J_{AB}=12,3 Hz). Das AA'BB'-System erzeugen die Wasserstoffe des parasubstituierten Benzols mit Absorptionen zwischen 7,29 und 8,35ppm.



99

Abb. 40

Im ^{13}C-NMR-Spektrum finden sich neun Signale. C-1 absorbiert bei höchstem Feld und erscheint bei δ =43,4ppm. C-3 folgt mit 52,4 und C-2 mit 56,5ppm. Die Signale der

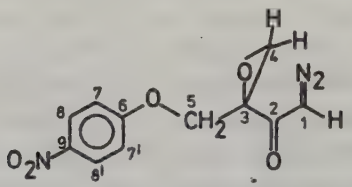
aromatischen Kohlenstoffe C-6/6', C-7/7' fallen bei 122,1 bzw. 125,2ppm zusammen. C-8 erscheint bei 145,7 und C-5 bei 154,5ppm. Das Signal des Carbonylkohlenstoffs C-4 der Esterfunktion tritt bei tiefstem Feld δ =165,8ppm auf.

Verbindung 100 ist wie das System 40 ein α-Diazoketon, das neben der Ketofunktion eine Oxirangruppierung aufweist.

Im IR-Spektrum von 100 liegt die für α-Diazoketone charakteristische NN-Valenzschwingungsbande bei 2120 cm^{-1}. Bei höherer Frequenz finden sich CH-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3090 cm^{-1} und der aliphatischen Wasserstoffe bei 2910 und 2830 cm^{-1}. Die Bande der CO-Valenzschwingung ist deutlich nach tieferer Frequenz verschoben aufgrund mesomerer Wechselwirkung mit der Diazofunktion und liegt bei 1620 cm^{-1}. Die CC-Valenzschwingungen des Benzolringes bilden bei 1600 und 1590 cm^{-1} ein Duplett. Die Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der NO_2-Gruppe treten bei 1510 und 1350 cm^{-1} auf und die der Oxirangerüstschwingungen bei 1250, 900 und 785 cm^{-1}.

Das fragmentreiche Massenspektrum der Verbindung 100 weist auf die vielfältigen Zerfallsmöglichkeiten des gebildeten Molekülions, das bei m/e=263 liegt, hin. Die Hauptfragmentierung, deren Ionen Peaks großer Intensität bilden, läßt sich wie folgt interpretieren. Nach der Stickstoffabspaltung bildet sich das Fragmention $[M^+-N_2]$ m/e=235. Aus diesem geht das $[C_5H_5O_2]^+$-Ion m/e=97 hervor, welches sukzessive unter Kohlenmonoxid- und Formaldehydabspaltung die Fragmentionen $[C_4H_5O]^+$ und $[C_3H_3]^+$ bildet, wobei letzteres den Basepeak erzeugt. Weitere jedoch weniger ausgeprägte Fragmentierungen erfolgen aus der Nitrogruppe und dem Oxiranring.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 100 findet sich neben zwei AB-Systemen und einem AA'BB'-System ein Singulett bei δ=5,72ppm, das von dem einsamen Wasserstoff am Diazokohlenstoff gebildet wird. Die geminalen Wasserstoffe am Oxiranring erzeugen das erste AB-System mit δ_A=3,2 und δ_B=2,98ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 5 Hz. Bei tieferem Feld liegt das zweite AB-System mit δ_A=4,9 und δ_B=4,21ppm (J_{AB}=11,15 Hz), welches die diastereotopen Wasserstoffe der Methylengruppe verursachen. Das AA'BB'-System der Wasserstoffe am parasubstituierten Benzol befindet zwischen 6,95 und 8,22 ppm.



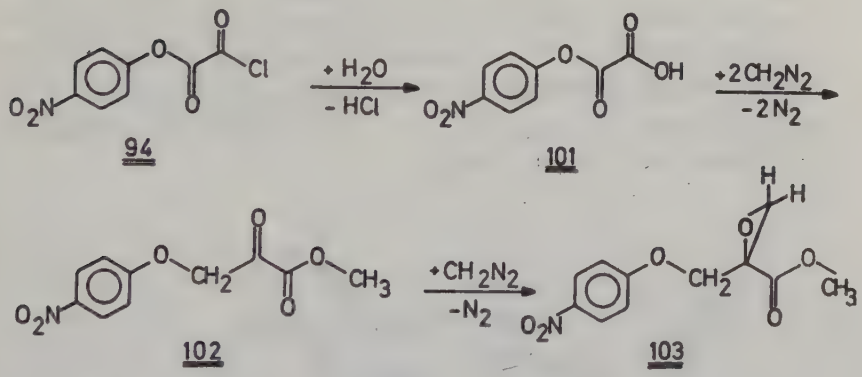
100

Abb. 41

Im ^{13}C-NMR-Spektrum absorbiert C-4 bei höchstem Feld (δ=50,0ppm). Nach tieferem Feld folgen die Signale des Diazokohlenstoffs C-1 bei 52,6 ppm, des chiralen C-Atoms C-3 bei 60,0ppm und der Methylengruppe C-5 bei 66,8 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffe treten bei 114,7; 125,6 für C-7/7'/8/8', bei 141,9 (C-9) und bei 163,1ppm für C-6 auf. Der Carbonylkohlenstoff C-2 absorbiert bei 190,3ppm. Die Zuordnung der Signale konnte mit Hilfe des off-resonance-Spektrums von 100 getroffen werden.

Das UV-Spektrum (s. Exp.Teil) des α-Diazoketons 100 weist drei Banden hoher Extinktion auf, deren Maxima bei λ=204,229 und 290nm liegen (erlaubte Übergänge). Eine langweilige Bande niedriger Extinktion, die bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums reicht und für die gelbe Farbe der Verbindung verantwortlich ist, bildet

eine Schulter bei 406 nm.
Als weiteres Reaktionsnebenprodukt bei der Umsetzung von 94 mit Diazomethan konnte der Methylester 103 (1 % Ausbeute, Fp. 123°C) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.
Geringe Spuren Wasser hydrolysieren das Säurechlorid 94 zur Säure 101. Diese reagiert mit Diazomethan über den Ester 102 zu Verbindung 103.



94 101 102 103

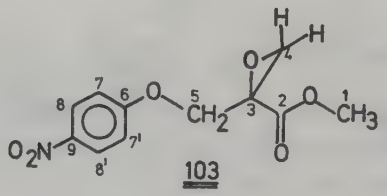
Abb. 42

Verbindung 103 ist ebenfalls chiral und wird als Racemat erhalten.

Das IR-Spektrum von 103 zeigt neben den CH-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3090 cm^{-1} und aliphatischen Wasserstoffen bei 2980, 2940 und 2810 cm^{-1} die CO-Valenzschwingung bei 1730 cm^{-1}. Die Banden der NO_2-Gruppe treten bei 1500 und 1340 cm^{-1} auf.

Im Massenspektrum fragmentiert 103 auf zwei Wegen. Aus dem Molekülion m/e=253 entsteht das Methoxycarbonylkation $[C_2H_3O_2]^+$ m/e=59, welches den Basepeak bildet. Der zweite Fragmentierungsweg wird eingeleitet durch Bildung des $[C_5H_7O_3]^+$-Kations m/e=115, welches weiter zerfällt zu $[C_4H_3O_2]^+$ m/e=83.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt wieder zwei AB-Systeme und ein AA'BB'-System. Zwischen beiden AB-Systemen liegt bei 3,83ppm das Singulett der Methylgruppe. Die geminalen Wasserstoffe des Oxiranrings bilden das erste AB-System mit δ_A=3,23ppm und δ_B=3,15ppm (J_{AB}=6Hz). Das zweite AB-System rufen die diastereotopen Wasserstoffe der Methylengruppe hervor. Die chemische Verschiebung liegt bei δ_A=4,69 und δ_B=4,37ppm mit der Kopplungskonstanten J_{AB}=11,15Hz. Die Signale des AA'BB'-Systems erscheinen zwischen δ=6,95 und 8,26ppm.



103

Abb. 43

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet sich bei tiefstem Feld das Signal des Carbonylkohlenstoffs C-2 (168,5ppm). Danach folgen bei höherem Feld die Signale der aromatischen Kohlenstoffe: 163,1ppm (C-6); 142,1 (C-9); 125,8 (C-8/8') und 114,8 (C-7/7').Bei 67,1ppm tritt das Signal von C-5 auf; bei 55,1 das von C-1 und bei 52,9 ppm (C-3) sowie 49,6ppm von C-4.

Umsetzung von Oxalsäure-p-nitrophenylesterchlorid 94 mit Diazomethan in Gegenwart von Pyridin

Bei dieser Variante der α-Diazoketonsynthese dient nicht überschüssiges Diazomethan als Chlorwasserstoffänger sondern Pyridin. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Reduzierung der Diazomethankonzentration mit der Absicht, zusätzliche Angriffe des Diazomethans auf das Ausgangssäurechlorid einzuschränken.
Verbindung 104 konnte aus der Vielzahl der in geringer Menge anfallenden Reaktionsprodukte isoliert und charakterisiert werden. Sie entsteht durch Öffnung des Oxiranringes mit Chlorwasserstoff aus 2-Chlormethyl-2-p-nitrophenoxycarbonyl-oxiran 99 (Abb. 44), welches in drei Reaktionsschritten aus dem Säurechlorid 94 hervorgegangen ist (Abb. 39).

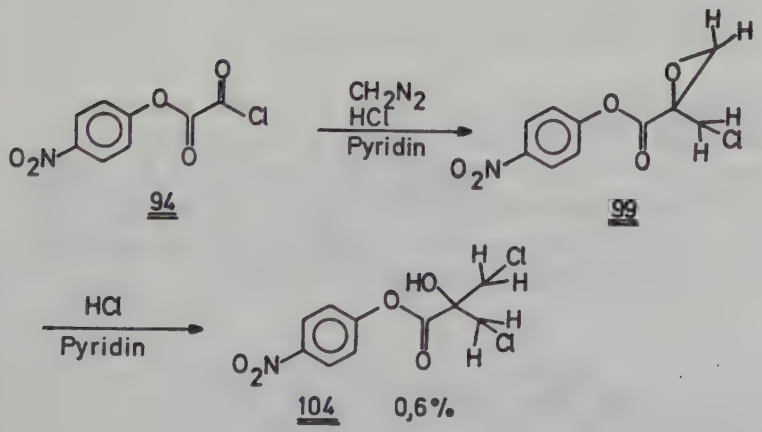


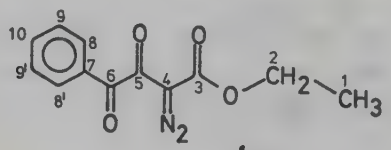
Abb. 44

Verbindung 1m ist ein gelbes Öl und wird nach der Reinigung zu 13 % erhalten.

Im IR-Spektrum von 1m treten die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3050 cm^{-1} und die der aliphatischen bei 2980 und 2920 cm^{-1} auf. Die "Diazobande" der NN-Valenzschwingung erscheint bei 2150 cm^{-1}. Die drei CO-Funktionen bilden drei Banden, und zwar bei 1710, 1680 und 1635 cm^{-1}. Die CC-Valenzschwingungen der aromatischen Kohlenstoffe schließlich liefern bei 1590 cm^{-1} eine Bande und die Bande der CH-Deformationsschwingungen findet sich bei 1450 cm^{-1}.

Im Massenspektrum von 1m liegt der Molekülpeak bei m/e = 246. Bei m/e = 218 tritt der $[M^{+\cdot} - N_2]$-Peak auf. Aus diesem $[C_{12}H_{10}O_4]^{+\cdot}$-Ion entsteht durch CO-Eliminierung oder C_2H_4-Eliminierung ein Ion mit m/e = 190. Der Benzoylpeak bei m/e=105 ist der 100%-Peak.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheint ein Multiplett der Phenylwasserstoffe zwischen 7,3 und 8,3 ppm. Die Ethylgruppe bildet ein Triplett bei δ =1,13 ppm mit der Kopplungskonstanten J = 6,5 Hz und ein Quartett bei 4,19 ppm der Kopplungskonstanten J = 6,5 Hz.



1m

Abb. 47

Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegt bei höchstem Feld die Ethylgruppe (13,5 und 61,9 ppm). Der Diazokohlenstoff absorbiert bei 75,1 ppm. Die drei CO-Funktionen bilden Signale

bei 159,7 (C-3); 186,3 (C-5) und 190,0 ppm (C-6).
Die C-Kerne des Phenylrestes führen zu Absorptionen
bei 128,7; 129,1; 132,1 und 134,3 ppm.

Das UV-Spektrum zeigt intensitätsstarke Maxima ($lg\varepsilon > 3$)
bei λ = 207 und 255 nm (Abb. s. Exp. Teil).

4. Photolysen

4.1. Photolyse von p-Nitrodiazoacetophenon 1k

Der p-Nitrophenylrest ist bei der Wolff-Umlagerung ein schlecht wandernder Rest. Trotzdem liefert die Photolyse von p-Nitrodiazoacetophenon 1k in Dioxan/Wasser als Hauptprodukt das Wolff-Umlagerungsprodukt p-Nitrophenylessigsäure 106. Nebenprodukte, die unter den gegebenen Bedingungen (s. Exp. Teil) entstehen, sind p-Nitroacetophenon 107 und 1,4-Di(p-nitrophenyl)-1,4-butandion 108.

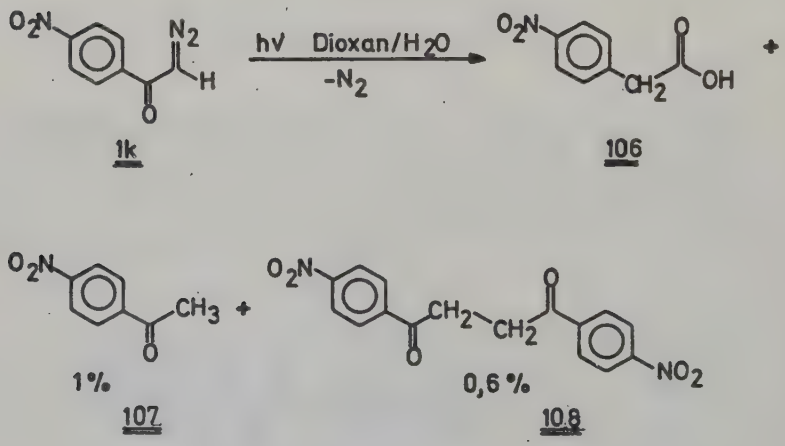


Abb. 48

Das Auftreten von p-Nitroacetophenon 107 bei der Belichtung von p-Nitrodiazoacetophenon 1k stimmt gut mit der Tatsache überein, daß bei der Photolyse von Diazoacetophenon in Alkoholen neben Estern als Endprodukte

der Wolff-Umlagerung auch Acetophenon entsteht[71]. Der Anteil des Acetophenons ist bei der sensibilisierten Photolyse höher als bei direkter Belichtung. Man könnte an eine Wasserstoff-Abstraktion durch (Triplett-)Benzoylcarben bzw. p-Nitrobenzoylcarben denken. Horner und Schwarz[72] vermuten jedoch aufgrund ihrer Versuchsbeobachtung bei der reduktiven Eliminierung von Stickstoff aus Diazoketonen mit Diethylperoxydicarbonat, daß bei der Photolyse eine Radikalkettenreaktion ausgelöst wird.
Möglicherweise entsteht 1,4-Di-(p-nitrophenyl)-1,4-butandion 108 nicht direkt aus p-Nitrodiazoacetophenon 1k, sondern aus p-Nitroacetophenon 107, das seinerseits photolabil ist.
Französische Autoren[73] berichten, daß bei der Bestrahlung von Acetophenon in Ethylbenzol neben Kohlenwasserstoffen sich auch 1,4-Diphenyl-1,4-butandion bildet.

Im IR-Spektrum von 108 finden sich Banden für die CH-Valenzschwingungen der aromatischen Wasserstoffe bei 3080 cm^{-1} und der aliphatischen Wasserstoffe bei 2940 und 2890 cm^{-1}. Bei 1680 cm^{-1} liegt die Bande der CO-Valenzschwingungen. Die aromatische CC-Valenzschwingungsbande ist bei 1600 cm^{-1} und die NO_2-Gruppe absorbiert bei 1520 und 1340 cm^{-1}.

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei m/e = 328 kaum sichtbar. Ein großer Peak findet sich für das Ion $[M^{+\cdot} - 28]$ bei m/e = 300 $[C_{14}H_8N_2O_6]^{+\cdot}$. Es zerfällt weiter zum p-Nitrobenzoylbruchstück $[C_7H_4NO_3]^{+}$ bei m/e = 150, welche den Basepeak bildet.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 108 treten bei δ = 8,31 ppm das Multiplett der Wasserstoffe an den Aromaten und bei δ = 3,50 ppm das Singulett der Methylengruppen auf.

4.2. Photolyse von 1a/36/40

Bei der Photolyse des Gemisches in Methanol kann ein Festkörper isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Es handelt sich um das 3-Phenyl-2H-furanon-5 (Butenolid) 113. 113 muß sich aus 40 bilden, da 1a mit zu geringem Anteil am Gemenge beteiligt ist und 36 nach der photochemischen Stickstoffabspaltung Fragmentierungsreaktionen eingeht[29].
Das α-Diazoketon 40 bildet nach der photochemischen Stickstoffabspaltung das Carben 119. Diesem stehen prinzipiell drei Reaktionswege offen: Einmal Insertion in die O-H-Bindung des Methanols unter Bildung von Verbindung 114; dann Wolff-Umlagerung zum Keten 112, wobei der wenig anionotrope 2-Phenyloxiran-Rest wandert und Carbenisomerisierung zu Carben 111, welches sich entweder unter Wasserstoffwanderung zu Keten 112 umlagert, wieder zu Carben 109 rückisomerisiert oder eine Fragmentierung nach Eschenmoser und Tanabe[29] erleidet. Das Keten 112 kann entweder Methanol addieren und die Methylester 115 und 116 bilden oder sich intramolekular stabilisieren und zum Butenolid 113 reagieren.(Abb. 49 s. S. 65)

Welche Reaktionswege eingeschlagen werden, konnte aufgrund der Vielzahl schwer trennbarer öliger Reaktionsprodukte, wobei Verbindung 1a und 36 des Gemenges ihre Photolyseprodukte noch miteinbrachten, nicht entschieden werden.
B. Zwanenburg et al.[74], die ähnliche Epoxi-Diazoketone wie 40 synthetisierten, berichten von Photolysen ihrer Verbindungen in Benzol und Methanol. In Benzol als Lösungsmittel erhalten sie ausschließlich Butenolide, während sich in Methanol in hohen Ausbeuten α,β-ungesättigte Ester ähnlich 116 bilden.
Eine andere Möglichkeit der Butenolid-Bildung durch 1,3-dipolare Cycloaddition[75] des α-Diazoketons 40 mit dem aus 40 entstandenen Keten 112 kann ausgeschlossen werden, da dann ein β,γ-ungesättigtes Butenolid mit

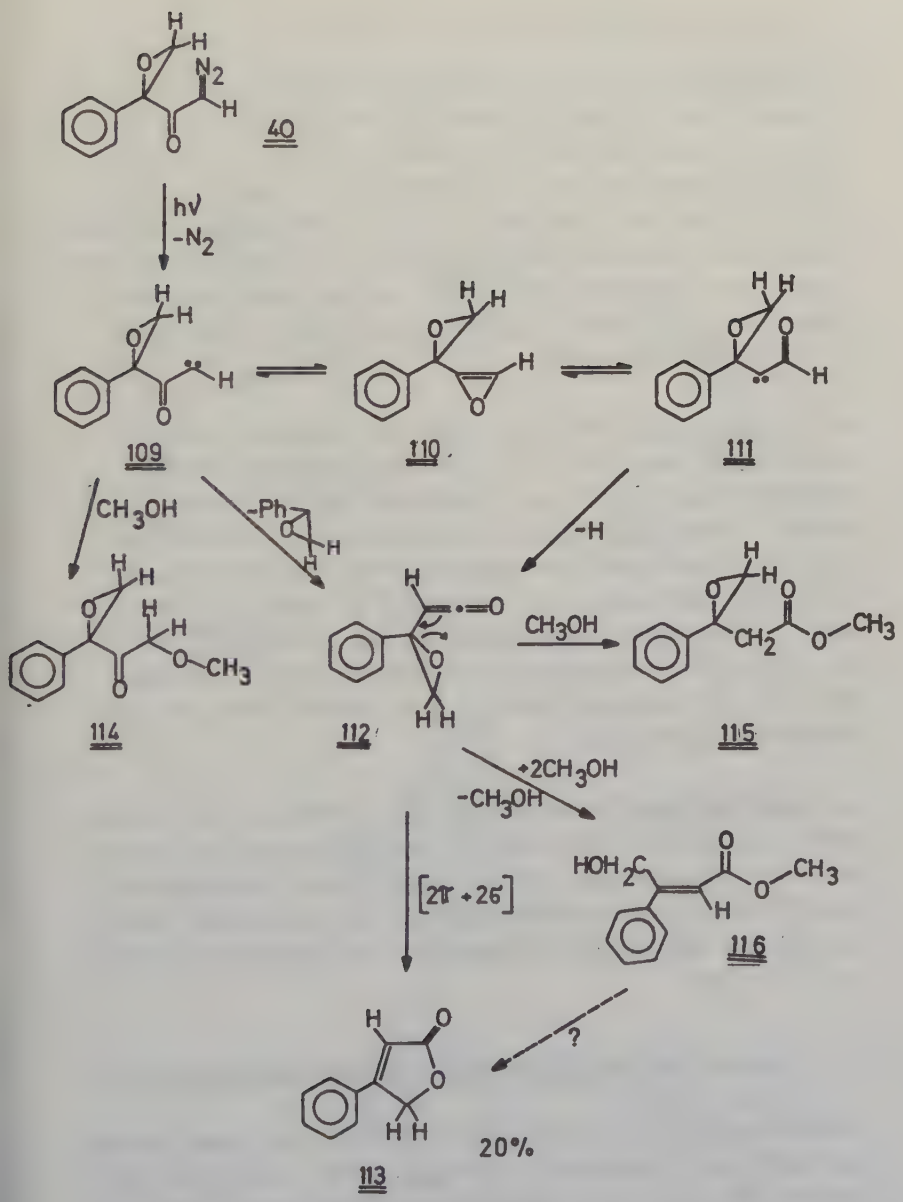


Abb. 49

anderen Resten entstehen müßte.

Im IR-Spektrum von 113 treten die CH-Valenzschwingungen der aromatischen und des vinylischen Wasserstoffs bei 3050 cm^{-1} auf, 150 cm^{-1} tiefer, bei 2900 cm^{-1} liegen die CH-Valenzschwingungen der aliphatischen Wasserstoffe. Bei 1785/1740 cm^{-1} befindet sich die Absorption für die CO-Valenzschwingung, die für α,β-ungesättigte Fünfringlactone mit freier α-Stellung[76] charakteristisch ist. Intensive Banden der C-O-Valenzschwingung erscheinen bei 1165 und 1048 cm^{-1}.

Im Massenspektrum von 113 liegt der relativ intensive Molekülpeak bei m/e = 160. Aus dem Molekülion gehen sukzessive unter HCO und CO-Abspaltung die Ionen $[C_9H_7O]^+$ m/e = 131 und $[C_8H_7]^+$ m/e = 103 hervor. Diese Zerfallsreihe ist durch metastabile Peaks bei m^* = 107,2 und m^* = 81,0 gesichert. Das Kation $[C_8H_7]^+$ zerfällt weiter unter zweimaliger Acetylenabspaltung über $[C_6H_5]^+$ m/e = 77 zu $[C_4H_3]^+$ m/e = 51. Der massenspektrometrische Zerfall von 113 verläuft ähnlich dem Zerfall bereits untersuchter Butenolide[77].

Im ^{1}H-NMR-Spektrum absorbieren die aromatischen Wasserstoffe bei δ=7,42 ppm. Bei 6,3 ppm erscheint ein Triplett des olefinischen Protons, das durch Alylkopplung (J~1,7 Hz) mit den Methylenwasserstoffen erzeugt wird. Die beiden Methylenprotonen geben ein Duplett (J~1,7 Hz) bei 5,16 ppm.

4.3. Photolyse von 3-Diazo-1-phenyl-1,2-propandion 1a

3-Diazo-1-phenyl-1,2-propandion 1a wird in einem Dioxan/Wasser-Gemisch belichtet. Das gebildete Aroylketen 120 addiert Wasser, wobei die β-Ketocarbonsäure 121 entsteht, die unter diesen Bedingungen decarboxyliert und Acetophenon 123 bildet.

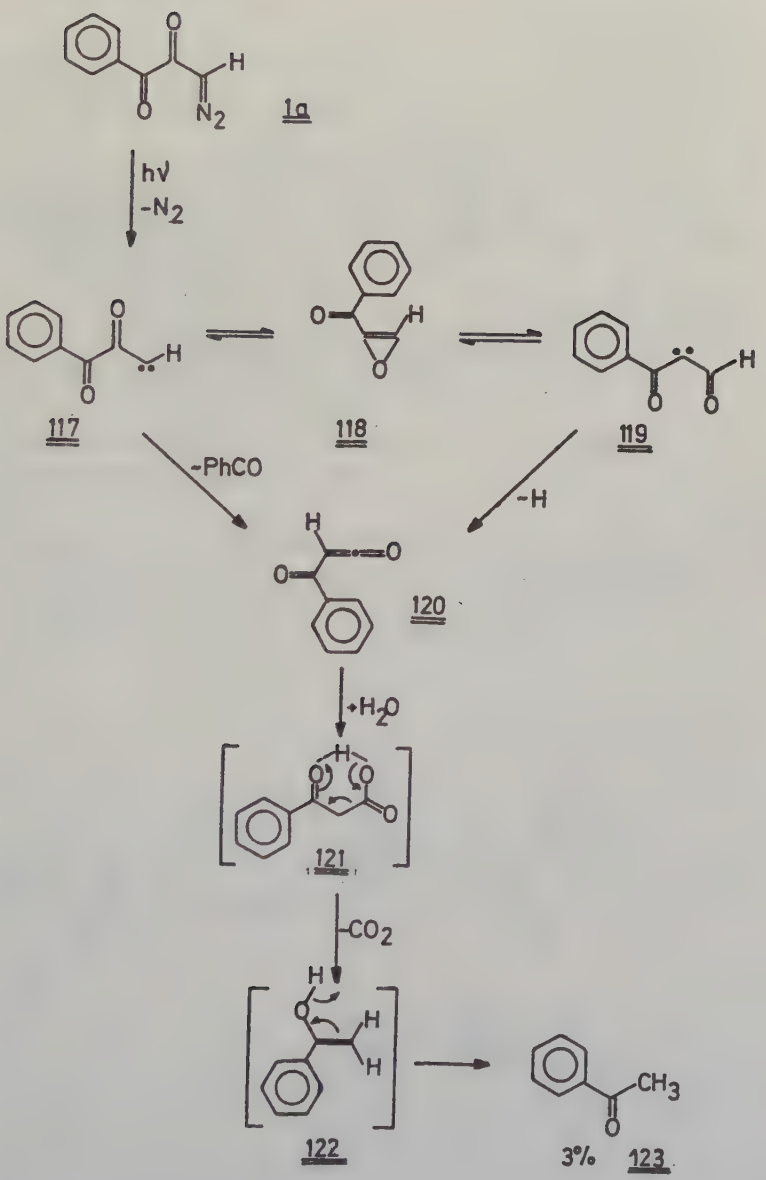


Abb. 50

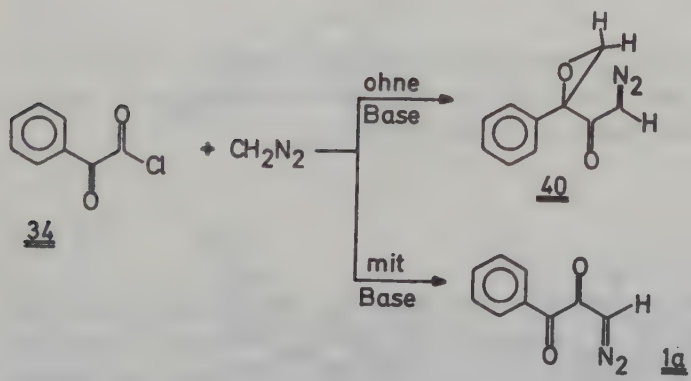
Acetophenon 123 konnte zu 5 % erhalten werden und als Semicarbazon spektroskopisch charakterisiert werden. Die hier offensichtlich bevorzugten Ausweichreaktionen- denkbar sind OH- und CH-Insertionen an Wasser und Dioxan, wurden nicht untersucht.
Das Endprodukt der Belichtung, Acetophenon 123, kann nur über das Keten 120 entstehen. Dafür jedoch stehen prinzipiell zwei Reaktionswege zur Verfügung: Einmal die direkte Umlagerung 117 → 120, zum zweiten die Carbenisomerisierung 117 → 118 (Oxiren) → 119 mit anschließender Umlagerung eines Wasserstoffs.

5. Zusammenfassung

Die Wolff-Umlagerung der α-Diazoketone als Teilschritt der Arndt-Eistert-Reaktion nimmt in der Organischen Chemie wegen ihrer präparativen Bedeutung einen wichtigen Platz ein. Von besonderem theoretischen wie präparativen Interesse ist die Synthese-und Umlagerungsfähigkeit von α-Diazoketonen mit schwer wandernden d.h. wenig anionotropen Resten.

Solche wenig anionotropen Reste, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind der Benzoylrest (in 1a und 1m), der 2-Phenyl-2-oxiranyl-Rest (in 40), der 2-p-Nitrophenoxymethyl-2-oxiranyl-Rest (in 100) und der p-Nitrophenylrest (in 1k).

Die Synthese der α-Diazocarbonylverbindungen mit den oben genannten Resten erfolgt über die Säurechloride 34 und 94 (Abb. 51) sowie über p-Nitrobenzoylchlorid.



34 40 1a

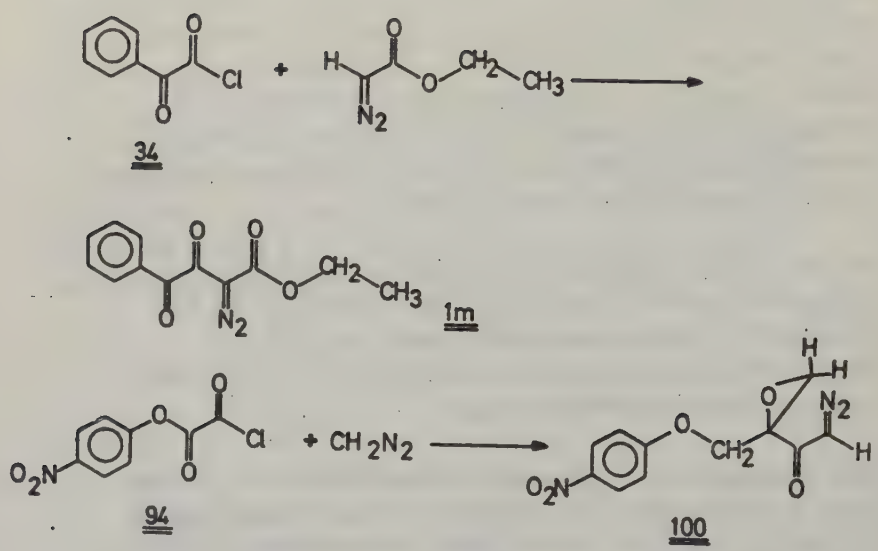
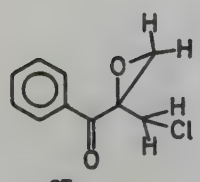
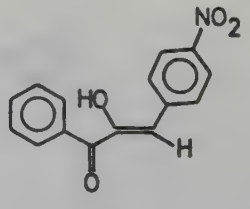
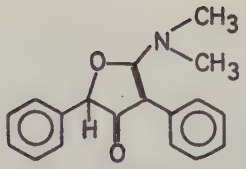


Abb. 51

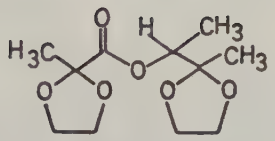
Bei diesen mehrstufigen Synthesen fielen außerdem folgende neue Verbindungen an, die analytisch und spektroskopisch charakterisiert wurden:



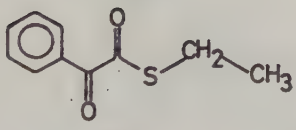




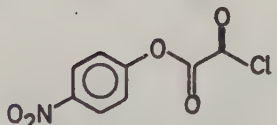
53



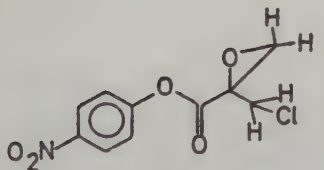
65



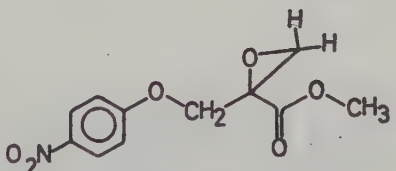
87



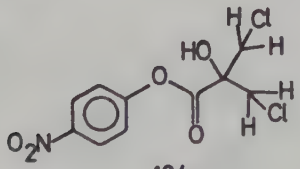
94



99



103



104

Abb. 52

Der p-Nitrophenylrest ist ein sehr schlecht wandernder Rest. Trotzdem liefert die Photolyse in Dioxan/Wasser das Wolff-Umlagerungsprodukt p-Nitrophenylessigsäure 106 und nur ganz wenig Nebenprodukte: p-Nitroacetophenon 107 (1 %) und 1,4-bis (p-Nitrophenyl)-1,4-butandion 108 (0,6 %).

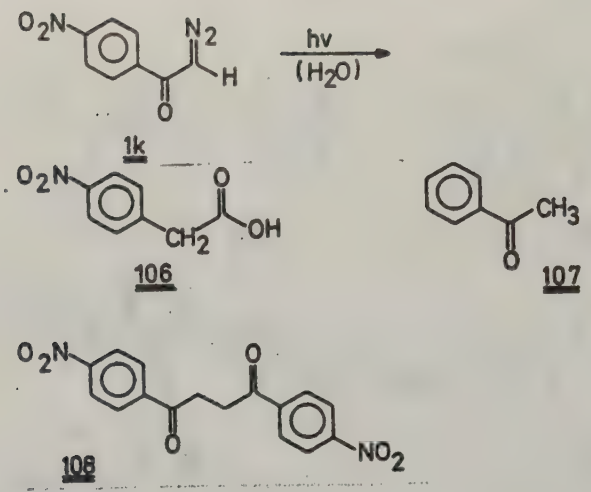


Abb. 53

Bei der Bestrahlung von 3-Diazo-1-phenyl-1,2-propandion 1a in Dioxan/Wasser bildet sich mit 3 % Ausbeute Acetophenon. Die Umlagerung ist hierbei also fast vollständig unterdrückt.

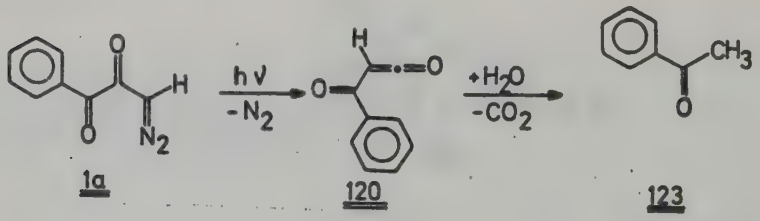


Abb. 54

Die Belichtung von 2-Phenyl-2-diazo-acetyloxiran 40 in Methanol ergibt zu 20 % 3-Phenyl-2H-furanon-5 (Butenolid) 113.

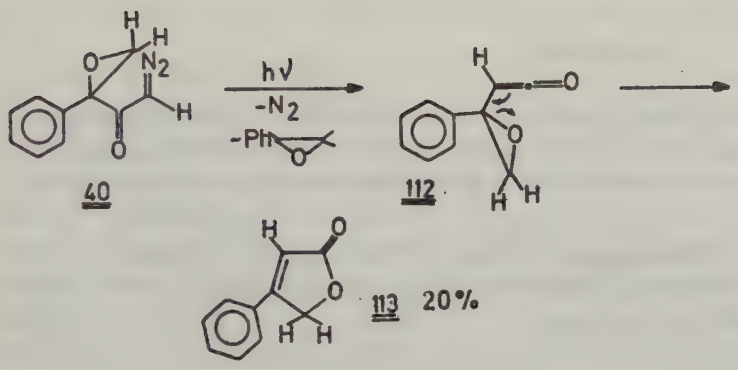


Abb. 55

Die Beteiligung eines isomeren Carbens bei der Bildung von Keten 112 kann aufgrund seiner Zersetzlichkeit ausgeschlossen werden, so daß unter Wanderung des wenig anionotropen 2-Phenyl-2-oxiranyl-Restes das Butenolid 113 entsteht.

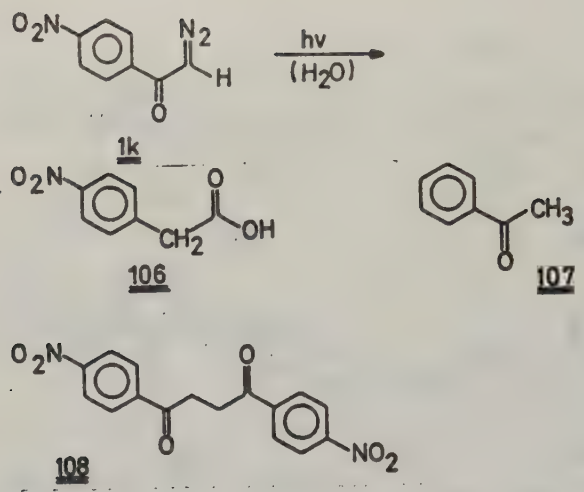


Abb. 53

Bei der Bestrahlung von 3-Diazo-1-phenyl-1,2-propandion 1a in Dioxan/Wasser bildet sich mit 3 % Ausbeute Acetophenon. Die Umlagerung ist hierbei also fast vollständig unterdrückt.

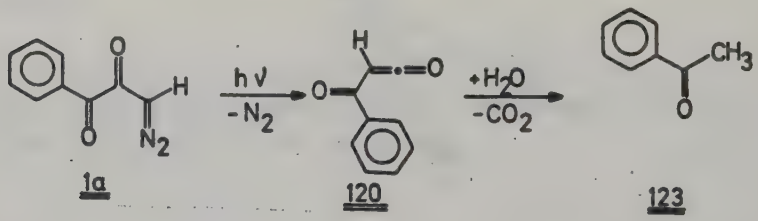


Abb. 54

Die Belichtung von 2-Phenyl-2-diazo-acetyloxiran 40 in Methanol ergibt zu 20 % 3-Phenyl-2H-furanon-5 (Butenolid) 113.

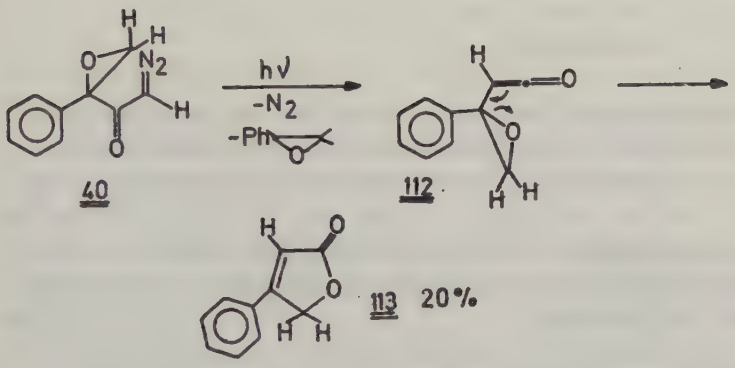


Abb. 55

Die Beteiligung eines isomeren Carbens bei der Bildung von Keten 112 kann aufgrund seiner Zersetzlichkeit ausgeschlossen werden, so daß unter Wanderung des wenig anionotropen 2-Phenyl-2-oxiranyl-Restes das Butenolid 113 entsteht.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden in reiner Phase, als KBr-Preßlinge oder in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 gemessen.

Die UV-Spektren wurden in Isopropanol, Methanol und Cyclohexan (UvasolMerck) mit einem Beckmann-Acta VII-Gerät aufgenommen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden am Gerät EM-360 bzw. am A 60-A der Firma Varian gegen TMS als interner Standard gemessen. Die Geräte WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker dienten zur Aufnahme der PFT-^{1}H-NMR-Spektren. Als interner Standard wurde TMS verwendet.

Die PFT-^{13}C-NMR-Messungen wurden an den Geräten WP 80 (20,115 MHz) und HFX 90 (22,63 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels ($CDCl_3$) diente als Locksignal. Als interner Standard fand $CDCl_3$ mit 76,999 ppm Verwendung.

Die Massenspektren wurden an den Geräten MS 9 der Firma AEI und 711 A der Firma Varian MAT aufgenommen, direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungsenergie.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausgeführt.

Alle angegebenen Schmelz-und Siedepunkte sind unkorrigiert.

6.2. Synthesen

6.2.1. Synthese von 1-Phenyl-3-diazo-1,2-propandion 1a

Die Herstellung erfolgt nach dem auf S. 15 beschriebenen Verfahren. Das Rohprodukt der letzten Stufe wird an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel getrennt. Die Fraktionen, die im IR-Spektrum eine "Diazobande" zeigen, werden vereinigt und zweimal an Al_2O_3 (Akt. 4) erst mit Benzol, dann mit Benzol/Petrolether 1:1 aufgetrennt. Säulenlänge: 1,5 m, Lumen: 2,5 cm, jeweils 4/5 mit Adsorbens gefüllt.
Die Ausbeute bezogen auf 34 beträgt 24 % (gelbes Öl).

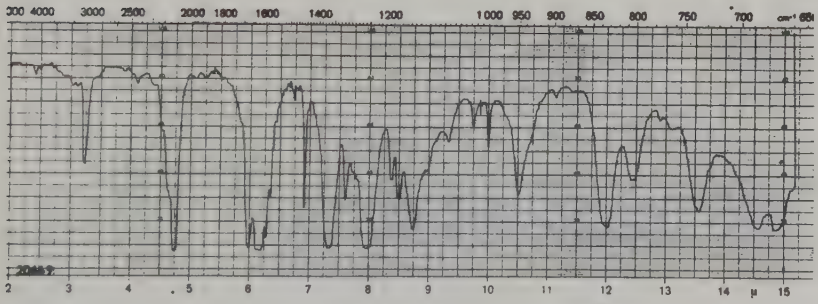


Abb. 56 IR-Spektrum (direkt) von 1a

UV (Cyclohexan): λ max ($\lg\varepsilon$): 272 (4,3), 233 (4,1)
(Methanol) : λ max ($\lg\varepsilon$): 266 (4,1), 242 (3,9)

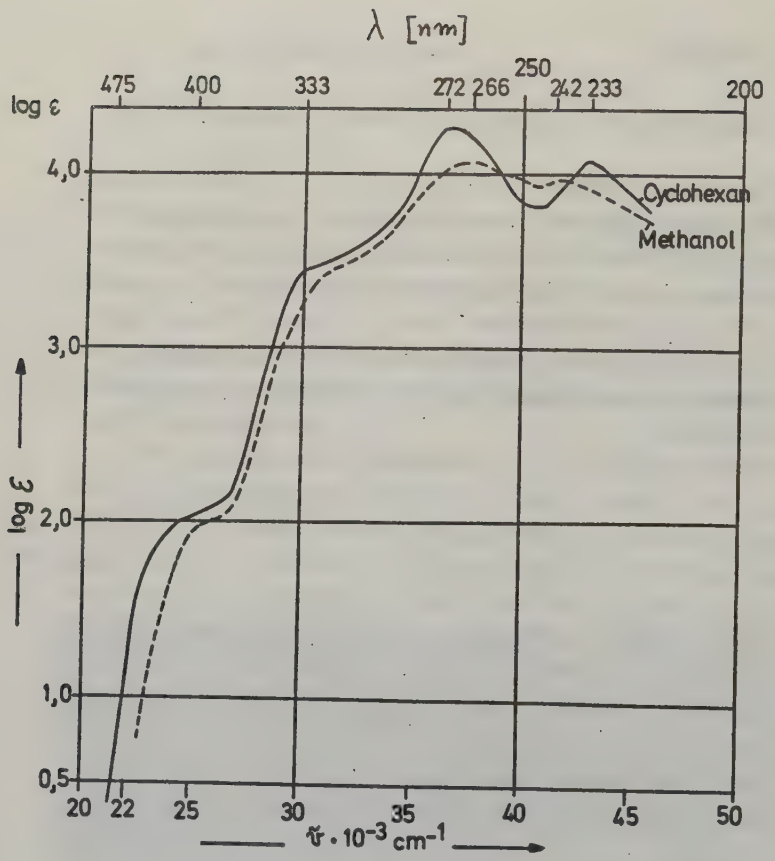


Abb. 57 UV-Spektrum von 1a

— Cyclohexan
--- Methanol

MS (70 eV): m/e = 174 (5%, M^+); 146 (96%, $M^+ - N_2$);
106 (47%); 105 (100%, C_6H_5-CO);
102 (79%); 77 (98%, C_6H_5);
51 (97%); 50 (68%)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 5,95 (s,1H, -C(N_2)H)
7,1 (m,5H, aromat. H)

^{13}C-NMR($CDCl_3$): δ = 188,0 (C-1); 184,3 (C-2); 134,5 (C-4);
132,4 (C-7); 130,7 (C-5,C-9);
128,7 (C-6, C-8); 55,5 (C-3);

6.2.2. 2-Benzoyl-2-chlormethyl-oxiran 35

Bei der Aufarbeitung des unter 6.2.1. genannten Rohproduktes erhält man in den ersten zwei Fraktionen der ersten Trennung 35 zu ~25% (hellgelbes ÖL)bezogen auf 34.

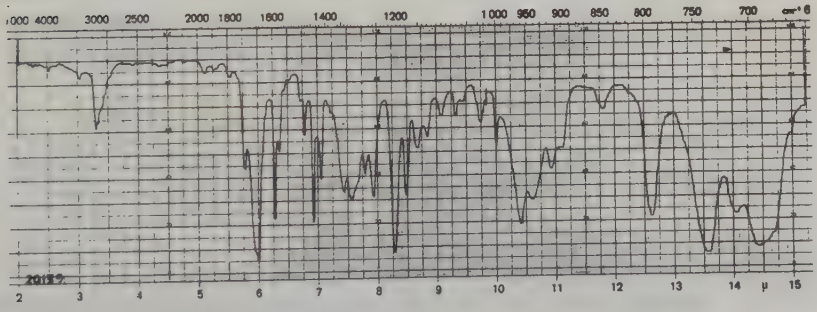
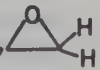
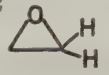


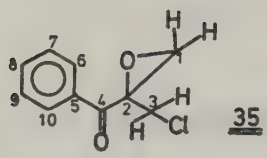
Abb. 58 IR-Spektrum (direkt) von 35

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 7,2-8,1 (m,5H, aromat. H)
4,43; 4,32; 3,51; 3,40 (AB-System, diastereotope H, 2H, -$CClH_2$)
$J_{\alpha\delta}$ = 11,75 Hz
3,06; 2,98; 2,87; 2,79 (AB-System, 2H) $J_{\alpha\beta}$ = 5 Hz



(C_6D_6): δ =6,9-8,2 (m,5H, aromat. H)

4,25; 4,05; 3,20; 3,01 (AB-System, diastereotope H, 2H, $-CClH_2$)
$J_{\delta\delta}$ = 11,75 Hz
2,38 (s,2H, )



35

Abb. 59

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 196,0(C-4); 143,3 (C-5); 133,7 (C-8); 129,4(C-6 ,C-10); 128,4 (C-7,C-9); 62,5(C-3); 51,1 (C-2); 45,2 (C-1)

MS (70eV): m/e = 196 (23%,M^+); 161 (76%, M^+-Cl); 106 (25%); 105 (100%); 91 (28%); 78 (17%); 77 (99%); 51 (30%)

6.2.3. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung des schwer trennbaren Gemisches

Phenylglyoxylsäurechlorid 34 wird mit fünffachem Überschuß Diazomethan bei 0°C umgesetzt. Nach dem Zutropfen wird das Eisbad weggenommen und noch eine Stunde gerührt. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel.
Als erstes Produkt erhält man zu 12% bezogen auf 34 2-Benzoyl-2-chlormethyl-oxiran 35 als hellgelbes Öl. Die zweite Fraktion enthält das Gemisch als gelbes Öl. Die Ausbeute beträgt 60%.

IR (reine Phase): 3050 cm^{-1} (CH); 2100 cm^{-1} (NN); 1630 cm^{-1} (CO)

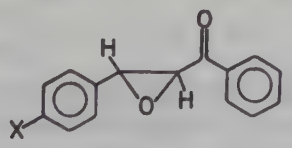
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7,15-7,63 (m, aromat. H)
5,59 (s, HC=N_2); 5,44 (s, HC=N_2)
δ_{A1}=3,51, δ_{B1}=3,02 (AB-System)
J_{AB1}=14,5 Hz
δ_{A2}=3,17, δ_{B2}=2,99 (AB-System)
J_{AB2}=5,7 Hz

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):δ= 193; 191 (CO)
136,5; 134,1; 129,9; 128,7; 128,4;
127,2 (aromat. C)
62,1; 61,9 (C der Oxiranringe)
54,5; 52,4 (C=N_2)

MS (70eV): m/e = 188 M^+ (36 und 40)
174 M^+ (1a)

6.2.4. Darstellung und Eigenschaften der Epoxiketone 43 a-e

Die Epoxiketone werden nach der Methode von O. Widmann[31] mit Natriumethylat dargestellt.
Ausbeuten und Schmelzpunkte s. S. 20.
Alle Verbindungen werden in 95 %igem Ethanol umkristallisiert.



43a-e

Abb. 60

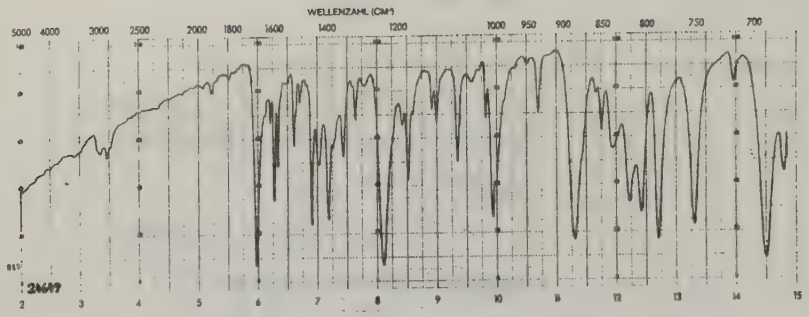
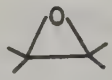
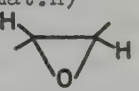


Abb. 61 IR-Spektrum (KBr) von 43 b

Tab. 3

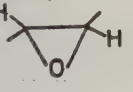
43	X	Valenzschwingungen -CH cm^{-1}	C=O cm^{-1}	 cm^{-1}
a	-H	3000	1675	1230,888,775
b	$-CH_3$	3010	1675	1235,887,788
c	-Cl	3010	1682	1237,894,798
d	$-OCH_3$	2995	1665	1250,890,790
e	$-NO_2$	3040	1678	1232,890,775

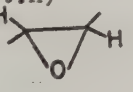
^{1}H-NMR (CD_3OD) 43a: δ = 7,38-8,13 (m,10H,aromat.H)
4,51/4,48 (AB-System
4,02/3,99 δ_A=4,49
δ_B=4,0
J_{AB}=1,6 Hz)



(Aceton-d_6)43b: δ = 8,23-7,16 (m,9H,aromat.H)
2,26 (s, 3H, $-CH_3$)

4,44/4,42 (AB-System
3,98/3,96 δ_A=4,43
δ_B=3,97
J_{AB}=1,2 Hz)

(Aceton-d_6)43c: δ = 8,23-7,33 (m,9H,aromat.H)
4,55/4,51 (AB-System 
4,11/4,08 δ_A=4,52
δ_B=4,1
J_{AB}=2 Hz)

(Aceton-d_6)43d: δ = 8,26-6,85 (m,9H,aromat.H)
4,55/4,51 (AB-System 
4,05/4,02 δ_A=4,53
δ_B=4,04
J_{AB}=2 Hz)
3,83 (s,3H, $-OCH_3$)

(Aceton-d_6)43e: δ = 8,5-7,33 (m,9H,aromat.H)
4,64 } anged. AB-System
4,29 }

MS (70 eV) 43a: m/e = 224 (48%,M^+); 223(4%);195(6%);
178 (4%); 167(18%);166(6%);
165(16%);152(10%);119(5%);
118(26%);106(35%);105(100%);
103(6%);102(11%);92(10%);
91(84%);90(79%);89(90%);88(5%);
87(8%);79(5%);78(55%);77(98%);
76(42%);75(24%);65(69%);64(36%);
63(78%);62(")%);52(25%);51(80%);
50(74%);41(10%);40(10%);39(74%);
38(18%);29(12%);

43b: 238(82%,M^+);237(20%);221((%);
210(8%);209(10%);207(10%);
194(9%);181(9%);179(4%);178(8%);
167(4%);166(13%);165(18%);160(12%);
133(10%);132(12%);120(33%);119(42%);

116(6%);115(11%);106(35%);105(100%);
104(19%);103(28%);102(6%);92(6%);
91(47%);90(16%);89(21%);79(12%);
78(35%);77(97%);76(8%);65(19%);63(12%);
58(12%);57(10%);51(31%);50(8%);46(62%);
45(97%);43(26%);41(11%);39(13%);31(31%);
29(21%);

43c: 258(12%,M^+);166(2%);165(5%);139(4%);
125(7%);106(7%);105(100%);90(6%);
89(17%);85(4%);83(6%);78(10%);77(43%);
63(3%);51(10%);45(5%);43(4%);

43d: 254(22%,M^+);176(8%);165(21%);149(6%);
137(22%);136(69%);135(100%);122(14%);
121(42%);109(7%);108(7%);107(27%);
106(10%);105(95%);92(17%);91(9%);89(3%);
85(5%);83(8%);78(19%);77(93%);65(10%);
64(11%);63(11%);51(21%);50(11%);46(39%);

43e: 269(46%,M^+);268(12%);165(8%);106(20%);
105(90%);91(17%);89(24%);85(11%);
83(15%);78(24%);77(100%);63(10%);
58(5%);51(20%);43(14%);31(42%);29(12%);

6.2.5. Ringöffnung von 43a mit Chlorwasserstoff

Die Herstellung von 1,3-Diphenyl-1,2-propandion 44 erfolgte nach der Vorschrift Kohler und Barnes[33]. Nach der Destillation wird das erhaltene gelbe Öl mit wenig Ether versetzt und auf -60°C abgekühlt. Die erhaltenen Nadeln werden mehrmals durch Tieftemperatur-Umkristallisation (Ether) gereinigt. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem Literaturwert überein.
Ausbeute: 50-70% Fp. 35-36°C

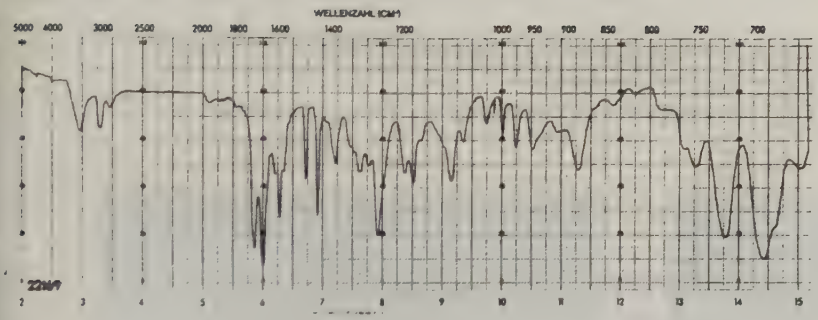


Abb. 62 IR-Spektrum (KBr) von 44

IR(KBr): 1710 cm^{-1}(CO); 1670 cm^{-1}(CO);
3040 cm^{-1}(CH); 3400 cm^{-1}(OH) teilweise enolisiert
1670 cm^{-1}(CO); 3040 cm^{-1}(CH) reines Keton

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 4,16 (s,2H,-CH_2-)
7,16-8,0 (m,10H,aroamt.H.)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 45,3 (-CH_2-)
127,4;134,5(aromat.C, H-tragend)
128,7;128,9;129,9;130,2 (aromat.C,ortho, meta)
139,9;132,2 (aromat.C,quartäre C)
192,0;199,2 (CO)

MS (70 eV): m/e = 224(26%,M^+);118(4%);106(12%);105(100%);
92(4%);91(39%);90(6%);89(7%);78(9%);
77(79%);65(24%);63(9%);51(43%);50(14%);
39(18%);

6.2.6. Ringöffnung von 43e mit Natriumethylat

Die Darstellung von 45 erfolgt nach O,Widmann[31]
Fp. 99-101°C (21%)

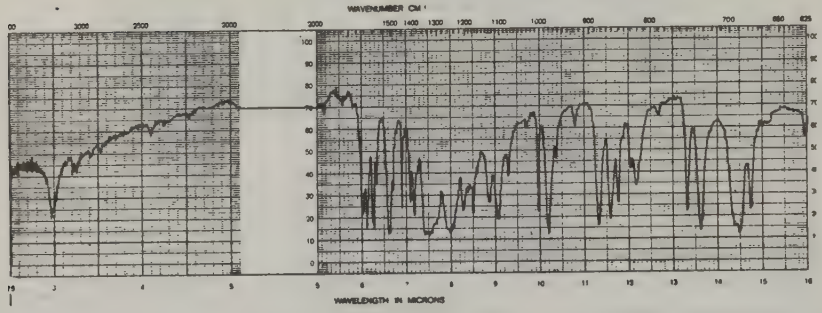


Abb. 63 IR-Spektrum (KBr) von 45

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6,4 (s,1H, χ^H)
7,26 (s,1H, OH)
7,4-8,4 (m,9H, aromat.H)

MS (70 eV): m/e = 269(4%,M^+);241(5%);165(1%);
163(1%);136(2%);106(10%);
105(100%);90(4%);89(6%);
78(5%);77(41%);76(2%);63(2%);
51(7%);

6.2.7. Die Darstellung von 1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52[44] mit DMF-Dimethylacetal[43]

DMF-Dimethylacetal wird nach H.Bredereck et al.[43] dargestellt. Die Darstellung des Enamin 52 erfolgt nach Weigele et al.[44].

Ausbeute: 83% Fp. 107-108°C

IR (KBr): 3050 cm^{-1} (CH)
1780 cm^{-1}, 1765 cm^{-1} (CO)
1625-1525 cm^{-1} breite Bande (CC-aromat. u. CC-olefin.)

MS (70 eV): m/e = 279(22%,M^+);176(12%);175(82%); 174 (100%);147(36%);146(98%);145(24%); 144(58%);132(34%);131(89%);130(78%); 119(16%);118(10%);117(29%);116(72%); 115(13%);105(99%);104(11%);103(34%); 102(66%);91(21%);90(21%);89(53%); 78(19%);77(99%);76(18%);63(23%); 52(15%);51(84%);50(24%);44(14%); 42(75%);39(18%);

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): bei Raumtemperatur
(mit Ether leicht verunreinigt)
δ = 2,6 (breites Singulett, 6H, Koaleszenz, $-N(CH_3)_2$)
7,2-8,3 (m,11H,olefin. und aromat.H)

bei +17°C
Koaleszenzpunkt: breiter flacher Hügel zwischen 2-3 ppm

bei -13°C
δ =2,26 (s,3H, $-N-CH_3$)
2,92 (s,3H, $-N-CH_3$)
7,2-8,3 (m, 11H, olefin. und aromat. H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): bei Raumtemperatur
(mit Ether leicht verunreinigt)
δ =45,0 (breite Bande,$-N(CH_3)_2$;Koaleszenz)
109,4 (C-3); 153,7 (C-4)

191,8; 196,2 (CO)
126,8;127,5;128,3;129,4;131,9;
133,4;134,4 (aromat.C)

bei -10°C

δ = 39,8;47,0 ($-N(CH_3)_2$)
109,8(C-3);155,5(C-4)
196,5;191,5(CO)
133,6-126,7(aromat.C)

6.2.8. Umsetzung von 1,3-Diphenyl-4-dimethylamino-3-buten-1,2-dion 52[44] mit Tosylazid und Dimethylamin

Die Synthese wird analog der von Rosenberger und Yates ausgearbeiteten Variante der entformylierenden Diazogruppenübertragung durchgeführt[42].
664 mg(2,31mM) Enamin 52 und 450 mg(2,3 mM) $TosN_3$ werden in 50 ml Ether gelöst. Bei 0°C tropft man unter Rühren 210 mg(4,6mM) Dimethylamin zu. Während des Zutropfens tritt für kurze Zeit eine orange Färbung auf. Die gelbe Reaktionslösung wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. zwei Wochen scheiden sich (bei Raumtemperatur) farblose Kristalle ab.
Ausbeute: 399,8 mg (60,2%) 2,4-Diphenyl-5-dimethylamino-2H-3-furanon 53
Fp: 182-183°C(aus $MeOH/H_2O$)

$C_{18}H_{17}NO_2$ (279,2) Ber: C 77,39 H 6,13 N 5,01
Gef: C 77,60 H 6,28 N 5,10

MS (70 eV): m/e = 279(47%,M^+);179(13%);178(17%);135(46%);134(100%);118(30%);105(18%);91(42%);90(15%);89(38%);77(26%);65(12%);63(18%);53(11%);51(15%);42(30%);39(16%)

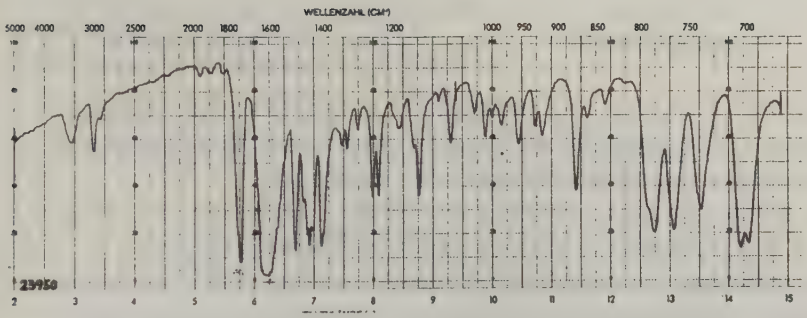


Abb. 64 IR-Spektrum (KBr) von 53

^{1}H-NMR ($CDBr_3$): δ = 2,50;3,21 (s,je 3H,$N(CH_3)_2$)
4,88 (s,1H, C-H)
7,14-8,28 (m,10H,aromat.H)
Erhitzen auf 140°C ergibt keine Veränderung der Signale.

($CDCl_3$): δ = 2,43;3,10 (s,je 3H,$N(CH_3)_2$)
4,85 (s,1H, C-H)
7,3-8,6 (m,10H,aromat.H)

(CF_3COOH): δ = 3,03;3,85 (s,je 3H,$N(CH_3)_2$)
6,10 (s,1H, C-H)
7,7-8,3 (m,10H,aromat.H)

^{13}C-NMR($CDCl_3$)* δ = 45,7;50,8(-$N(CH_3)_2$)
77,0 (C-2);90,8 (C-4);172,4(C-5);
188,2 (C-3);132,4-125,5 (aromat.C)

*Zuordnung durch off-resonance-Spektrum gesichert

6.2.9. Darstellung des Monoketals des Diacetyls 60[52] mit Glykol

Das von Boeseken und Tellegen[52] angegebene Syntheseverfahren wurde geändert, um eine möglichst hohe Ausbeute an Monoketal zu erhalten.
Zu einem Gemenge aus 50 g (0,58 Mol) Diacetyl und 50 g (0,8 Mol) Ethandiol tropft man 4 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure und läßt die Temperatur bis 85°C steigen. Anschließend wird 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann mit Wasser verdünnt, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mehrmals mit Ether extrahiert. Nach der Entfernung des Ethers destilliert man das Reaktionsgemisch mit der Drehbandkolonne.
Die Reinausbeute beträgt, bezogen auf Diacetyl 58 18,6% (14 g).
Kp_{10}= 55,6-56°C
Kp_{17}= 75-77°C (Literatur)

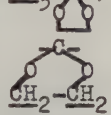
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,32 (s,3H, $\underline{CH_3}$-C-)
2,10 (s,3H, $\underline{CH_3}$-CO-)
3,97 (s,4H, -C-)
$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$

IR (reine Phase): 2990, 2880 cm^{-1} (CH-Valenzschwingungen)
1760 cm^{-1} (CO-Valenzschwingungen)
1270 cm^{-1} (sym.Deformationsschwingungen der CH_3- Gruppen)

6.2.10. Ethylenketal des Brenztraubensäureethylesters 62[53]

Die Herstellung erfolgte nach einer Patentvorschrift von Holland, Inglis und Slack[53].
Die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung wurde jedoch vor der Weiterverarbeitung 48 Stunden bei+10°C gehalten.

Die Ausbeute beträgt bezogen auf 91 g Brenztraubensäureethylester 50,17 g (39,9%) mit
Kp_4=48-49°C (Lit. 31%, Kp_8=70-76°C)

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,23 (t,3H, J=6 Hz,-CH_2-$\underline{CH_3}$)
1,44 (s,3H, $\underline{CH_3}$-C-)
3,96 (s,4H, )
4,05;4,16 (q,2H,J=7 Hz, -$\underline{CH_2}$-CH_3)

6.2.11. Kondensation des ketalisierten Brenztraubensäureethylesters mit dem Monoketal des Diacetyls

Die Kondensationsreaktion wurde nach der Vorschrift von Stetter und Praun[54] durchgeführt.
Anstelle des erwarteten Reaktionsprodukts bildete sich ein Umesterungsprodukt 65 des acetalisierten Brenztraubensäureesters mit dem Monoacetal des Diacetyls.
Ausbeute: 4,23 g (17,2%)
$Kp_{0,05-0,02}$ = 78°C

$C_{11}H_{18}O_6$ (246,26)

Ber.:	C	53,65	H	7,37	O	38,98
Gef.:	C	53,32	H	7,42	O	39,26

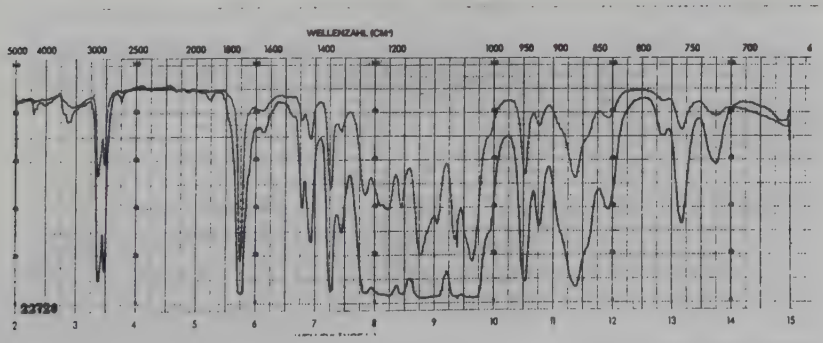


Abb. 65 IR-Spektrum (direkt) von 65

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 1,14;1,27 (d,3H,C-9H_3,J=6,5 Hz)
1,27(s,3H,C-8H_3)
1,48(s,3H,C-3H_3)
3,93(s,4H,C-10H_2,C-11H_2)
4,0 (s,4H,C-4H_2,C-5H_2)
4,79;4,89(q,1H,J=6,5 Hz,C-6H)
(vgl. Abb. 28)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$):*δ= 14,6(C-9);19,9(C-8);21,5(C-3);
64,8;65,4(C-4/C-5/C-10/C-11)
72,8(C-6);105,0(C-7);1o8,8(C-2);
169,1(C-1)

MS (70 eV): m/e = 246(2%,M^+), 231(22%,M-CH_3);
145(20%);117(20%);115(81%);88(90%);
87(100%);71(29%);55(40%);45(43%);
44(32%);43(92%);42(44%)

6.2.12. Darstellung des Phenylglyoxylsäurepiperidylamids 81[56,63]

Die Darstellung von 81 erfolgte durch Aminolyse von Phenylglyoxylsäurechlorid 34 mit Piperidin 80 nach der Vorschrift im Organikum[59]. Da das entstandene Säureamid jedoch in kaltem Wasser löslich ist, wurde nach Beendigung der Reaktion Piperidinhydrochlorid abgenutscht, das Lösungsmittel abgezogen und das Reaktionsprodukt mehrmals in Ethanol umkristallisiert. 81 wurde mit einer Ausbeute von 28% erhalten.
Fp 104-105°C

MS (70 eV): m/e = 217 (11%,M^+);189(11%);188(35%);
112 (100%);105(79%);84(37%);77(48%);
69(59%);51(11%);41(26%);32(4%);
28(21%)

*Zuordnung durch off-resonance-Spektrum gesichert

^{1}H-NMR ($CCl_4/CDCl_3$): δ = 1,6(br.s,6H,3Methylengruppen des Piperidylrests am entferntesten von N)
3,2(br.s,2H,Methylengruppe neben N)
3,6(br.s,2H,Methylengruppe neben N)
7,3-8,0 (m,5H,aroamt.H)

6.2.13. Darstellung des Phenylglyoxylsäurepiperidylamid-2-tosylhydrazon 82[56]

Die Darstellungsverfahren, die von Cava et al.[60] und Moriconi/Murray[61] zur Herstellung von Indanonhydrazonen und Isatinhydrazonen beschrieben wurden, wurden abgeändert.
Zu 514 mg Tosylhydrazin in möglichst wenig heißem Methanol gelöst gibt man 500 mg festes Phenylglyoxylsäure-piperidylamid 81 und kocht zwei Tage am Rückfluß. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.
Die Ausbeute beträgt 450 mg (50 % d. Th.)
Fp. 190-192°C Zers.

$C_{20}H_{23}N_3O_3S$ (385,48)

Ber,:	C	62,32	H	6,01	N	10,9	O	12,45	S	8,32
Gef.:	C	62,15	H	6,06	N	10,75	O	12,52	S	8,52

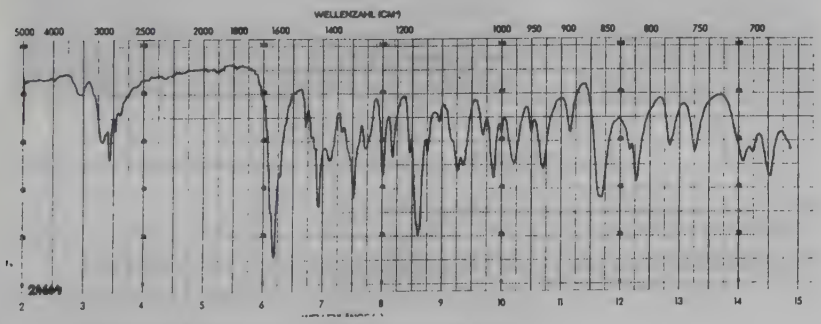


Abb. 66 IR-Spektrum (KBr) von 82

^{1}H-NMR (d-DMSO/$CDCl_3$): δ = 1,1-1,8(m,6H,3 Methylengruppen des Piperidylrestes am weitesten von N entfernt)
2,38(s,3H,CH_3-Gruppe des Tosylrestes)
2,9-3,2(m,2H,CH_2 am N des Piperidylrestes)
3,4-3,8(m,2H,CH_2 am N des Piperidylrestes)
7,2-8,0(m,9H,aromat.H)
11,0(s,H,N-H)

6.2.14. Darstellung des Phenylglyoxylsäurediphenylamids 84

Die Darstellung erfolgt analog der in Abschnitt 6.2.12. angegebenen Vorschrift.
Ausbeute: 33 %
Fp: 105-106°C (aus Methanol)

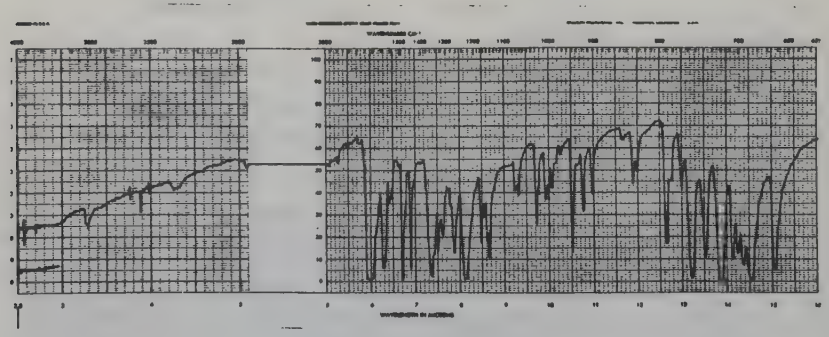


Abb. 67 IR-Spektrum (KBr) von 84

MS (70 eV): m/e = 301(12%,M^+);273(6%);180(8%);169(25%);168(92%);167(100%);166(17%);105(57%);77(55%);65(18%);51(84%);39(19%);28(100%)

6.2.15. Darstellung des Phenylglyoxylsäurethiol-ethyl-S-esters 87

3 g Phenylglyoxylsäurechlorid 34 und 1,2 g Ethylmercaptan 86 werden in 100 ml abs. Ether gelöst und auf $0^{o}C$ abgekühlt. Zu dem Gemenge tropft man 1,8 g Triethylamin und rührt anschließend noch 20 Minuten. Danach gießt man die Reaktionslösung auf Eiswasser, verrührt und extrahiert mehrmals. Das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt.
Ausbeute: 2,4 g (68% d.Th.)
$Kp_{13/14}$: 146-150°C

$C_{10}H_{10}O_2S$ (194,25)

Ber.:	C	61,83	H	5,19	O	16,47	S	16,5
Gef.:	C	61,55	H	5,08	O	16,76	S	16,01

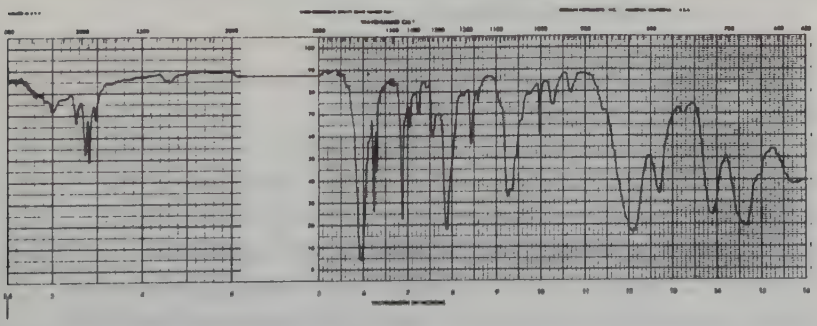


Abb. 68 IR-Spektrum (direkt) von 87

MS (70 eV): m/e = 194(1%,$M^{+\cdot}$);166(9%);122(2%);106(20%); 105(100%);77(84%);51(47%);32(46%); 28(17%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,33(t,3H,J=7 Hz,-CH_2-$\underline{CH_3}$)
2,96;3,08(q,2H,J=7 Hz,-$\underline{CH_2}$-CH_3)
7,2-8,2(m,5H,aromat.H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ= 192,7(C-2);186,0(C-1);134,6(C-6);
131,4(C-3);128,6(C-4/C-4');
126,8(C-5/C-5');22,9(C-7);13,5(C-8)
(vgl. Abb. 36)

6.2.16. Darstellung von Natrium-p-nitrophenolat[65]

Die Darstellung des Na-Salzes von p-Nitrophenol wurde nach den Angaben von H.Goldschmidt[65] ausgeführt. Die Entfernung des Kristallwassers zu wasserfreiem rotem Salz erfolgte im Hochvakuum bei 110-120°C.

6.2.17. Darstellung von Oxalsäure-p-nitrophenylestermonochlorid 94

In Anlehnung an eine Vorschrift von A.Pellicano[66] wurde 94 hergestellt:
Ca. 5 Minuten vor Reaktionsbeginn läßt man trockenen Stickstoff durch die leere Apparatur und danach vermindert während der Zugabe von Na-p-nitrophenolat durch die Reaktionslösung strömen.
Zu einer Lösung aus 400 ml absolutem Benzol und 62 ml (90,8 g) Oxalylchlorid gibt man portionsweise bei 0°C unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 29 g festes wasserfreies Na-p-nitrophenolat. Danach rührt man weitere 12 Stunden bei Zimmertemperatur und Feuchtigkeitsausschluß und saugt dann den entstandenen Niederschlag (Oxalsäure-di-p-nitrophenylester und NaCl) ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 19,2 g (46,5 % d. Th.) rohes 94.Zur Reinigung wird dieses aus absolutem Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Ausbeute: 12,8 g (31% d.Th.)
Fp: 67-70°C

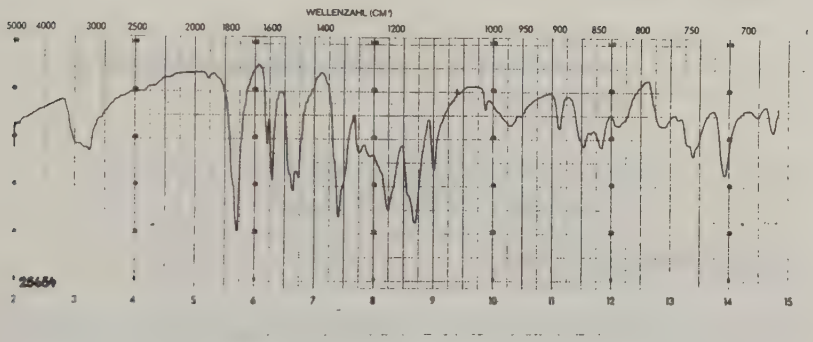


Abb. 69 IR-Spektrum (KBr) von 94

MS (70 eV): m/e = 231(18%); 229(50%,M^+)(Isotopenmuster);203(26%);201(75%);166(64%); 139(59%);123(12%);122(100%);109 (37%);99(12%);93(16%);92(33%);80 (16%);76(38%);75(43%);65(53%); 64(55%);63(80%);51(11%);50(31%); 39(33%);38(22%);37(35%);32(33%)

6.2.18. Umsetzung von Oxalsäure-p-nitrophenylestermonochlorid 94 mit Diazomethan

Die Umsetzung von 18 g 94 mit Diazomethan erfolgt analog der Vorschrift von Westheimer et al.[67]. Das Reaktionsgemisch wird mit Methylenchlorid an Kieselgel aufgetrennt. Man erhält die vier Substanzen 94a, 99,103 und 100 und ein nicht mehr weiter auftrennbares Gemisch.

6.2.18.1. Methyl-p-nitrophenylether 94a

94a wird zu 1,15 g (9,6%) erhalten und anhand von Vergleichsspektren identifiziert.

6.2.18.2. 2-Chlormethyl-2-p-nitrophenoxycarbonyl-oxiran 99

99 entsteht mit einer Ausbeute von 2,58 g (12,8%) und dem Schmelzpunkt 90-92°C (aus EtOH).

$C_{10}H_8ClNO_5$ (257,63)

Ber.:	C	46,62	H	3,13	N	5,44	Cl	13,76	O 31,05
Gef.:	C	46,92	H	3,14	N	5,50	Cl	13,54	O 30,90

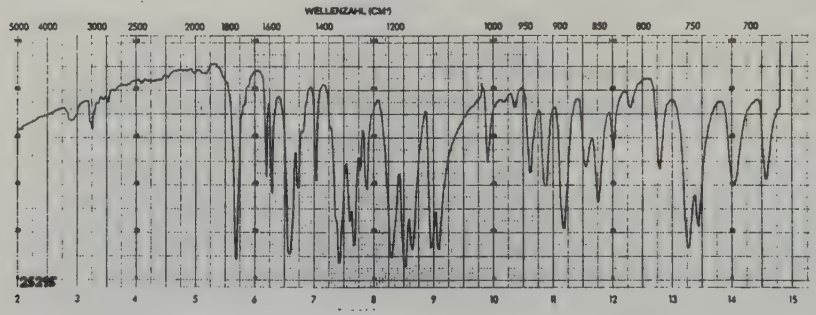
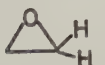


Abb. 70 IR-Spektrum (KBr) von 99

MS (70 eV): m/e = 257(16%,M^+);259(5%); (Cl-Muster) 187(36%);189(12%); (Cl-Muster) 153(11%);152(74%);123(11%);122 (26%);119(27%);109(11%);108(11%); 106(19%);93(33%);92(16%);91(100%); 78(13%);77(15%);76(15%);75(17%); 69(13%);65(16%);64(17%);63(28%); 57(14%);51(11%);50(19%);49(18%); 44(42%);41(19%);39(24%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)[68]: 1. AB-System

δ = 3,17 (2H,  ,
3,23 J_{AB}= 5,6 Hz mit δ_A = 3,44
3,41 und δ_B = 3,20)
3,78

2. AB-System

δ = 3,77 (2H, $-CH_2Cl$,
3,89 J_{AB}= 12,3 Hz mit δ_A = 4,17
4,11 und δ_B = 3,84)
4,25

AA'BB'-System

δ = 7,29;7,39;8,25;8,35 (4H,aromat.H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)* δ = 43,4(C-1);52,4(C-2);56,5(C-3);
122,1(C-7/7');125,2(C-6/6');
145,7(C-8);154,5(C-5);165,8(C-4)
(vgl. Abb. 40)

6.2.18.3. 2-Methoxycarbonyl-2-p-nitrophenoxymethyl-oxiran 103

103 wird zu 0,8% (159 mg) isoliert.
Fp. 128°C Zers. (aus EtOH)

$C_{11}H_{11}NO_6$ (253,21)

Ber:	C	52,18	H	4,38	N	5,53	O 37,91
Gef:	C	52,39	H	4,49	N	5,67	O 37,45

*Zuordnung durch off-resonance-Spektrum gesichert.

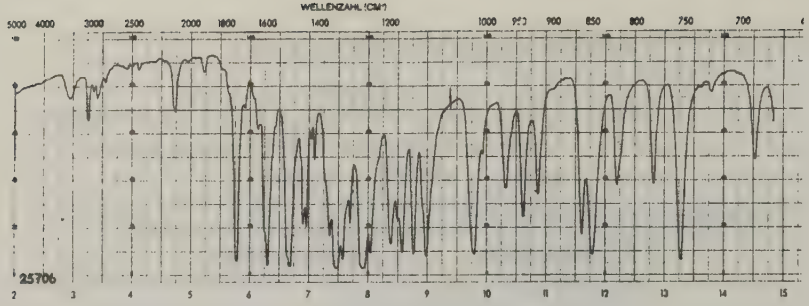
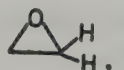


Abb. 71 IR-Spektrum (KBr) von 103

MS (70 eV): m/e = 253(54%,M^+);224(24%);220(15%);193 (14%);175(12%);152(20%);148(13%); 139(29%);122(15%);115(95%);106 (11%);92(13%);83(26%);76(17%); 75(15%);69(11%);65(16%);64(15%); 63(15%);59(100%);55(19%);53(17%); 50(11%);54(97%);39(14%);

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 1. AB-System



δ = 3,10 (2H,
3,17 J_{AB}= 6 Hz
3,20 mit δ_A= 3,23
3,28 und δ_B= 3,15)

δ = 3,83 (s,3H,-CH_3)

2. AB-System

δ = 4,29 (2H,-O-CH_2-,
4,42 J_{AB}= 11,2 Hz
4,64 mit δ_A= 4,69
4,76 und δ_B= 4,37)

AA'BB'-System
δ = 6,95;7,05;8,16;8,26 (4H, aromat.H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 49,6(C-4);52,9(C-3);55,1(C-1);
67,1(C-5);114,8;117,2;125,8
(C-7/7' und C-8/8')
142,1(C-9);163,1(C-6);168,5(C-2)
(vgl. Abb. 43)

6.2.18.4. 2-Diazoacetyl-2-p-nitrophenoxymethyl-oxiran 100

Das α-Diazoketon 100 bildet gelbe feine Nädelchen und wurde zu 2,3% (475 mg) erhalten.
Fp. 103-105°C (aus EtOH)

$C_{11}H_9N_3O_5$ (263,21)

Ber.:	C	50,19	H	3,47	N	15,96	O 30,39
Gef.:	C	50,46	H	3,49	N	15,97	O 30,08

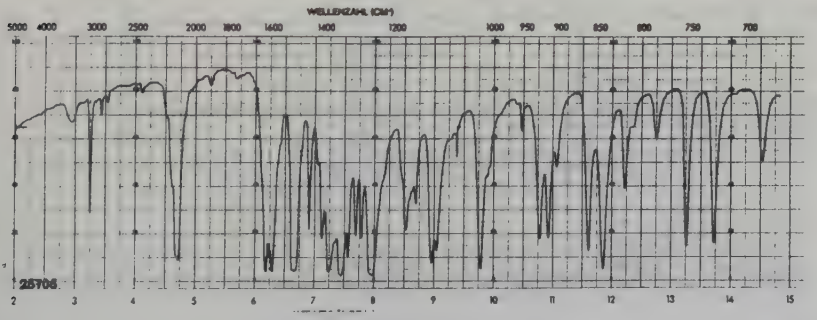


Abb. 72 IR-Spektrum (KBr) von 100

UV (Isopropanol): λ_{max} (lg ε) 204 (3,7); 229 (3,8); 290 (3,9); 406 (1,6) Schulter

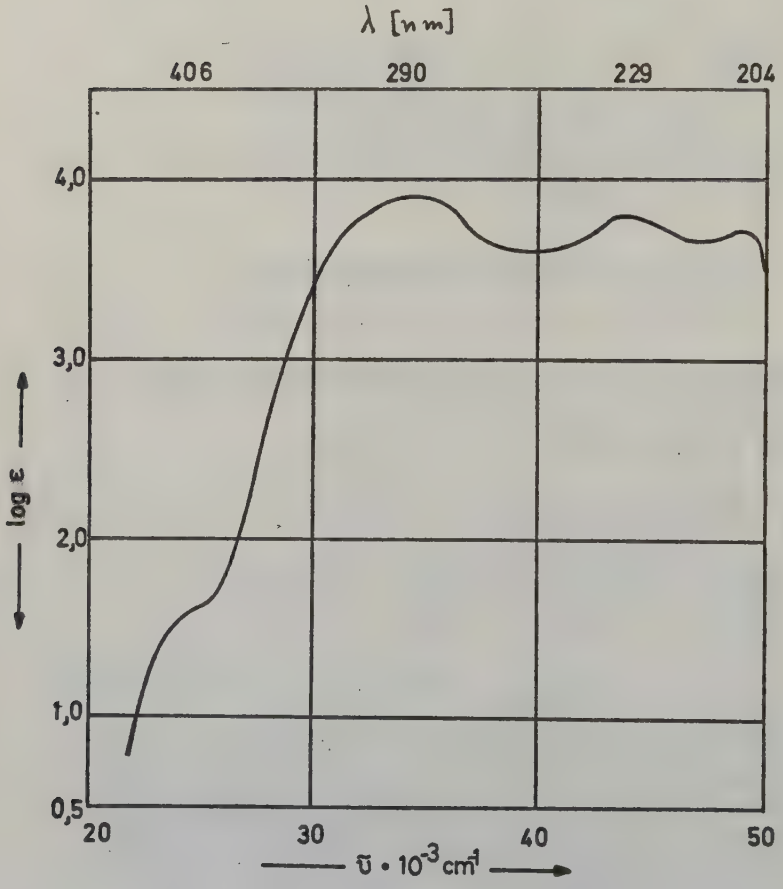


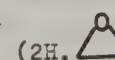
Abb. 73 UV-Spektrum von 100 in Isopropanol

MS (70 eV): m/e = 263 (6%,M^+);235(7%);222(9%);218(7%); 206(8%);204(7%);190(7%);189(7%);188 (7%);179(17%);177(11%);176(25%);164 (7%);163(10%);162(11%);161(12%);160 (18%);152(26%);151(9%);150(10%);

149(26%);148(12%);147(8%);140(8%);
139(76%);136(7%);135(19%);133(11%);
132(16%);131(31%);130(9%);125(8%);
123(17%);122(26%);120(26%);199(16%);
118(12%);115(7%);110(6%);109(29%);
108(8%);107(11%);106(15%);105(12%);
104(4%);103(17%);102(8%);99(7%);
97(37%);96(7%);94(8%);93(23%);92
(26%);91(22%);90(7%);89(14%);85(7%);
83(12%);81(15%);80(7%);79(8%);78
(15%);77(27%);76(35%);75(34%);73
(7%);69(92%);68(13%);67(25%);66(9%);
65(54%);64(27%);63(31%);56(32%);
55(17%);53(20%);52(11%);51(18%);
50(25%);44(40%);43(15%);42(9%);
41(31%);40(14%);39(100%);38(16%);
30(16%);29(21%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

1. AB-System

δ = 2,95 (2H,  ,
3,01 J_{AB}= 5 Hz
3,17 mit δ_A= 3,2
3,23 und δ_B= 2,98)

2. AB-System

δ = 4,14 (2H,-O-CH_2-,
4,27 J_{AB}= 11,15 Hz
4,84 mit δ_A= 4,9
4,97 und δ_B= 4,21)

δ = 5,72 (s,1H,-CN_2H)

AA'BB'-System

δ = 6,95;7,06;8,12;8,23 (4H,aromat.H)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)*: δ = 50,0(C-4);52,6(C-1);60,0(C-3);
66,7(C-5);114,7;125,6 (aromat.
Kohlenstoffe C-7/7' und C-8/8')
141,9(C-9);163,1(C-6);190,3(C-2)
(vgl. Abb. 41)

6.2.19. Umsetzung von Oxalsäure-p-nitrophenylesterchlorid 94 mit Diazomethan in Gegenwart von Pyridin

Zu einer auf -80°C abgekühlten Lösung aus 6,2 g (78,5mM) Pyridin und 3,63 g(86,4 mM) Diazomethan in 135 ml absolutem Ether tropft man unter Rühren 18 g (78,6 mM) Oxalsäure-p-nitrophenylester-chlorid 94, in absolutem Ether gelöst, zu. Nach dem Zutropfen läßt man langsam erwärmen und rührt 36 Stunden. Der braune Niederschlag wird abgenutscht und mit Ether mehrmals verrieben. Die gesammelten Etherextrakte werden eingeengt und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert.
Als fünfte Fraktion erhält man 3-Chlor-2-hydroxy-2-chlormethyl-propansäure-p-nitrophenylester 104. zu 0,6% (128 mg).
104 bildet weiße glänzende Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 115-117°C (aus Ether/Petrolether)

$C_{10}H_9Cl_2NO_5$ (294,09)

Ber.:	C	40,82	H	3,06	N 4,76
Gef.:	C	41,08	H	3,00	N 4,81

MS (FD) m/e = 295/293(3%,M^+,Cl_2-Muster);
265/267(5%,Cl_2-Muster);
244(3%);138(90%);129(66%);
127 (100%);122(11%)

*Zuordnung durch off-resonance-Spektrum gesichert

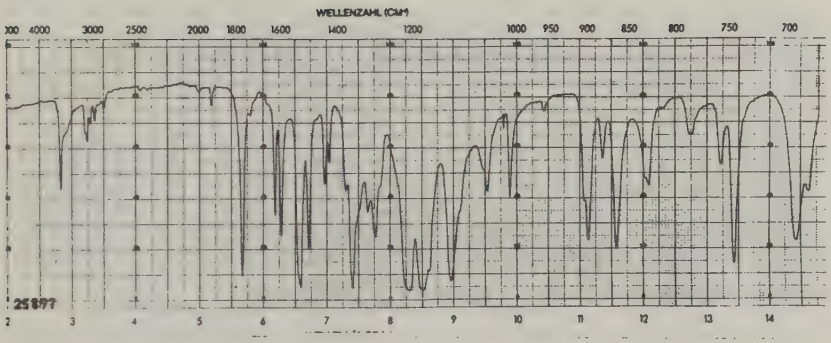


Abb. 74 IR-Spektrum (KBr) von 104

^{1}H-NMR (d_6-Aceton): zwei identische AB-Spinsysteme mit δ_A= 4,25 und δ_B = 4,0; J_{AB}= 11,4 Hz

AA'BB'-System
7,3-8,6

^{13}C-NMR (d_6-Benzol)*: δ= 168,7(C-1);154,3 (C-5);146,1 (C-8);125,3(C-7/7');122,0 (C-6/6');78,6(C-2);47,2(C-3/C-4) (vgl.Abb. 45)

6.2.20. Darstellung von 2-Diazo-4-phenyl-butansäureethylester-3,4-dion 1m

Die Darstellung erfolgt analog der Vorschrift von E.Fahr[70] aus 4 g Phenylglyoxylsäurechlorid 34 und 6 g 2-Diazoessigsäureethylester 105. Zerstoßene Siedesteinchen dienen zur Entgasung der Reaktionslösung.

*Zuordnung durch off-resonance-Spektrum gesichert

Das gelbe ölige Reaktionsgemisch wird an Kieselgel mit Benzol aufgetrennt. Als vierte Fraktion erhält man die Verbindung 1m.
Ausbeute: 783 mg (13,3% d.Th.)

$C_{12}H_{10}N_2O_4$

Ber.:	C	58,53	H	4,09	N	11,37	O 25,99
Gef.:	C	58,59	H	4,52	N	10,74	O 26,15

UV (Isopropanol): λ_{max} (lg ε) 207 (3,9)
255 (3,8)

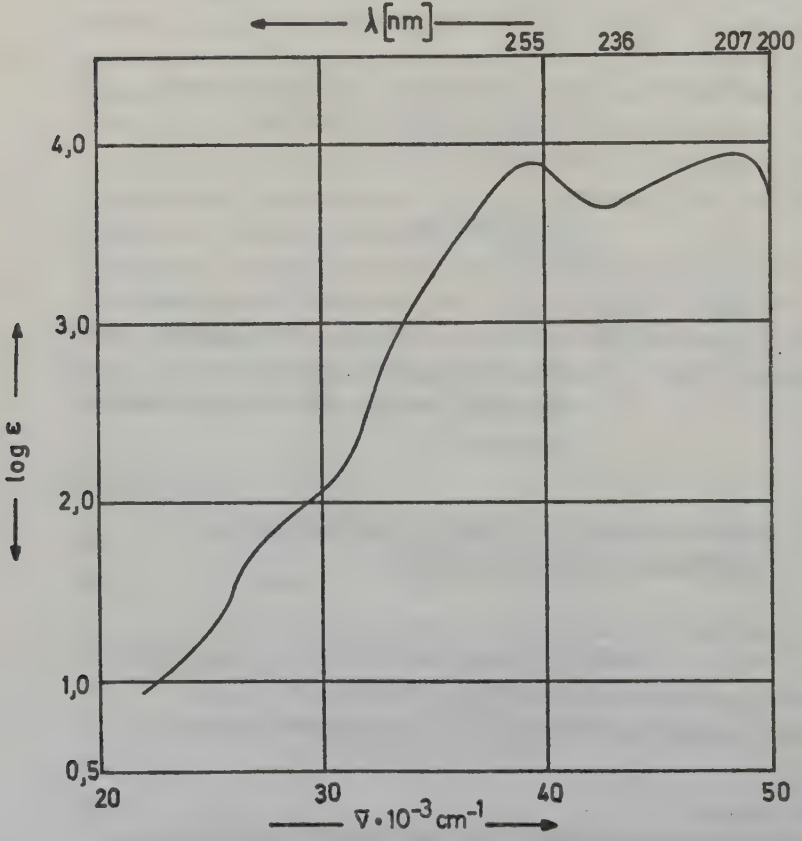


Abb. 75 UV-Spektrum von 1m in Isopropanol

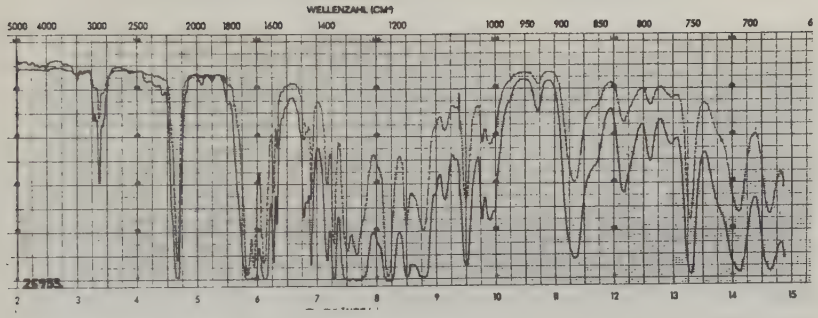


Abb. 76 IR-Spektrum (direkt) von 1m

MS (70 eV): m/e = 246(2%,$M^{+\cdot}$);218(11%);190(22%);172 (13%);154(14%);146(13%);122(21%); 106(56%);105(100%);94(36%);91(22%); 78(31%);77(46%);76(15%);74(14%); 73(18%);69(11%);65(10%);61(11%); 59(16%);51(58%);50(17%);54(35%); 43(17%);39(10%);29(56%);

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,13(t,3H,J=6Hz,-CH_3) 4,13;4,25(q,2Hz,J=7Hz, -CH_2-) 7,3-8,3(m, 5H,aromat.H.)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 13,5(C-1);61,9(C-2);75,1(C-4); 128,7;129,1;132,1;134,3 (C-Atome des Phenylrestes) 159,7(C-3);186,3(C-5);190,0(C-6) (vgl. Abb. 47)

6.2.21. Photolyse von p-Nitrodiazoacetophenon 1k

2 g p-Nitrodiazoacetophenon 1k gelöst in 260 ml Dioxan/Wasser 1:1 werden 120 Minuten lang der pyrexgefilterten Strahlung ($\lambda \geq 290$nm) einer Hanovia-450 Watt-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit Reinstickstoff gespült. Die Lösung wird mit Benzol und Ethanol versetzt und bei 50°C am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird mit 20%iger Kalilauge aufgenommen und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.
Den öligen Rückstand von drei Belichtungen (insgesamt 6 g 1k) trennt man an Kieselgel mit Benzol auf und erhält sechs Substanzen, wovon drei in nur sehr geringer Menge anfallen.
Als zweite Substanz der Säulentrennung erhält man p-Nitrobenzoesäuremethylester.
Ausbeute: 38 mg (1,5%) Fp. 94-96°C (identifiziert durch spektroskopischen Vergleich mit der Originalverbindung)

Die dritte Verbindung p-Nitroacetophenon 107 erhält man zu 69 mg (1,3%) Fp. 80-82°C. Identifiziert durch spektroskopischen Vergleich mit Originalsubstanz.

Als fünfte Substanz entsteht 1,4-di-(p-Nitrophenyl)-butan-1,4-dion 108 zu 0,6 % (59 mg), Fp. 194-196°C.

$C_{16}H_{12}N_2O_6$ (328,28)

Ber.:	C	58,54	H	3,68	N	8,53	O 29,24
Gef.:	C	58,42	H	3,63	N	8,65	O 29,30

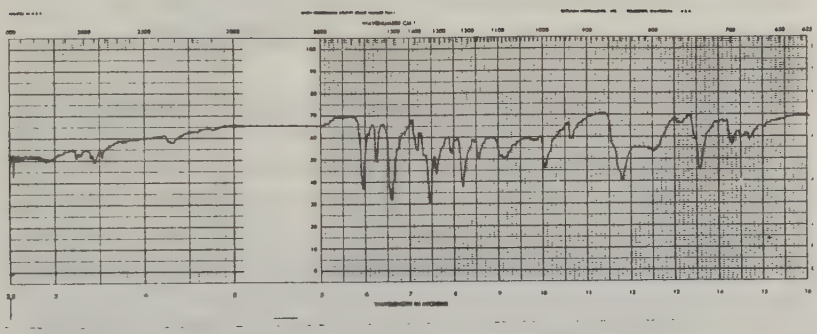


Abb. 77 IR-Spektrum (KBr) von 108

MS (70 eV): m/e= 328(1%,$M^{+\cdot}$);300(46%);178(10%);
151(62%);150(100%);134(24%);
132(12%);120(26%);105(18%);
104(89%);92(58%);77(20%);76
(83%);75(41%);64(17%);63(13%);
55(14%);51(14%);58(57%);30(32%)

^{1}H-NMR (CCl_4/d_6-Aceton): δ = 8,32(s,4H,aromat.H)
8,30(s,4H.aromat.H)
3,55(s,2H,-CH_2-)
2,40(s,2H,-CH_2-)

6.2.22. Photolyse des nicht trennbaren Gemisches aus 1a, 36 und 40

2 g des nicht trennbaren Gemisches aus 1a, 36 und 40 gelöst in absolutem Methanol werden 60 Minuten lang der pyrexgefilterten Strahlung ($\lambda \geq 290$ nm) einer Hanovia-450 Watt-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit Reinstickstoff gespült. Das Lösungsmittel wird bei 30°C am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt an Kieselgel

mit Benzol/Petrolether/Methanol 20:20:1 getrennt. Es werden jeweils Fraktionen von etwa 20 ml gebildet. In den Fraktionen 67-74 erhält man 3-Phenyl-2H-furanon-5 113[78].

Ausbeute: 116 mg (8,3% des Gemisches;20% bezogen auf 40)
Fp. 90-91°C

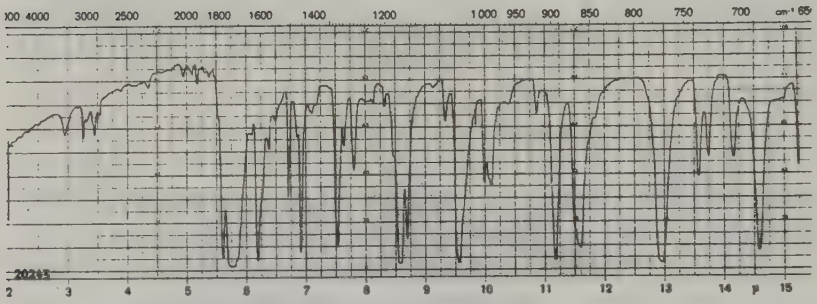


Abb. 78 IR-Spektrum (KBr) von 113

MS (70 eV): m/e = 161(10%);160(65%,M^+);132(15%);131 (100%);103(48%);102(29%);77(20%); 76(11%);51(24%);50(10%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 7,42(s,5H,aroamt. H)
6,3 (t,1H,J=1,7 Hz, vinyl. H)
5,16(d,2H,J=1,7 Hz, H an γ-Stelle)

6.2.23. Photolyse von 1-Phenyl-3-diazopropan-1,2-dion 1a

200 mg 1a gelöst in Dioxan/H_2O 15:1 werden 60 Minuten lang der pyrexgefilterten Strahlung einer Hanovia-450 Watt-Quecksilbermitteldrucklampe ausgesetzt. Während der Belichtung wird die Lösung mit Reinstickstoff gespült. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt mit Petrolether 30/60 versetzt. Im Petroletherauszug befindet sich das Acetophenon, welches als Semicarbazon[79] durch spektroskopischen Vergleich mit einer Originalsubstanz identifiziert wird.

Ausbeute: 5 mg Semicarbazon des Acetophenons (3,2% d.Th.)

Fp.: 198-199°C

7. Literatur

1a) H.Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem.87, 52 (1975); Angw. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975) und zit. Lit.

1b) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck u. H. Schwall in Houben-Weyl-Müller Bd. X,4,S. 482-894 und zit. Lit.

1c) M. Regitz, Diazoalkane, Eigenschaften und Synthesen, Stuttgart, Thieme 1977, und zit. Lit.

2) L.Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902)
ibid. 394, 25 (1912)

3) G. Schroeter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 2346 (1909)
ibid. 49, 2704 (1916)

4) Vgl. 1a)

5) K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Tetrahedron 28, 5831 (1972)

6) K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kohlshorn u. E. Müller, Chem, Ber. 105, 1875 (1972)

7) F. Kaplan u. M. L. Mitchell, Tetrahedron Lett. 1979, 759

8a) W. Bartz u. M. Regitz, Chem. Ber. 103,1463 (1970)

8b) W. Jungelt u. D. Schmidt, Tetrahedron 25, 969 (1969)

8c) A. Melzer u. E.F. Jenny, Tetrahedron Lett. 1968, 4503

8d) Y. Yukawa, Y. Tsuno u. T. Ibata, Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 2613 (1967)

8e) Y. Yukawa; T. Ibata , Bull. Chem. Soc. Jap. 42,802 (1969)

9) Vgl. 8b) u. W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 625, 34 (1959)

10) Vgl. 6) u. 10a-f)

10a) J. Frenwick, G. Frater, K. Ogi u. O.P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 95, 124 (1973)

10b) K.-P. Zeller, Chem. Ber. 108, 3566 (1975)

10c) K.-P. Zeller, Tetrahedron Lett. 1977, 707

10d) K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 827 (1977)

10e) K.-P. Zeller, Liebigs Ann. Chem. 1979, 2036

10f) K.-P. Zeller, Monatsh. Chem. 110,393 (1979)

11) Vgl. 10e)

12a) A. M. Trozzolo u. S. P. Fahrenholtz, Abstr. 151 Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, K 23

12b) P. Krauss u. H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse

13) K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 749, 178 (1971)

14) L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 (1952)

15) Vgl. 12a)

16) B. Eistert in W. Foerst, Neuere Methoden der präp. Chemie, Bd. 1, S. 359, Verlag Chemie, Weinheim 1949

17) R. Huisgen, Angew. Chem. 73, 368 (1961)

18) U. Timm, K.-P. Zeller u. H. Meier, Chem. Ber. 111, 1549 (1978)

19a) J.G. Csizmadia, J. Font u. O.P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7360 (1968)

19b) Vgl. 5)

19c) Z. Majerski u. C. S. Redvanly, J.C.S. Chem. Comm. 1972, 694

19d) D.E. Thornton, R.K. Gosavi u. O.P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1768 (1970)

19e) G. Frater u. O.P. Strausz, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6654 (1970)

19f) Vgl. 9a)

20) R. Müller, K.-P. Zeller u. H. Meier, Chem. Ztg. 102, 107 (1978)

21) Vgl. 5)

21a) H. Staudinger u. H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 2526 (1917)

21b) N.T. Bun u. J. T. Edward, Can. J. Chem. 50,3719, 3730 (1972)

21c) H. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse

22) J. Ratusky u. F. Sorm, Chem. Listy 51, 1091 (1957); C. A. 51, 13843a (1957)

23) S. Bien u. Y. Segal, J. Org. Chem. 42, 1685 (1977)

24) K.-P. Zeller, Monatsh. Chem. 110, 393 (1979)

25) D. D. Tanner u. N. C. Das, J. Org. Chem. 35, 3973 (1970)

26) S. Winter u. H. Pracejus, Chem. Ber. 99, 151 (1966)

27) A. M. Binder, Wiss. Arbeit im Rahmen zur Wiss. Prüfung für das Lehramt an Gymnasien, Universität Tübingen, 1974

28a) E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. 617, 11 (1958)
ibid. 638, 1 (1960)

28b) S. Sorriso, G. Piazza u. A. Foffani, J. Chem. Soc. (B) 1971, 805

29) P. Wieland, H. Kaufmann u. A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 50, 2109 (1967)
Vgl. auch: A. Eschenmoser, D. Felix u. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 50, 708 (1967)
J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K.H. Schulе-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, F. Wieland u. G. Anner, Helv. Chim. Acta 50, 2101 (1967)
M. Tanabe, D. F. Crowe, R. L. Dehn u. G. Detre, Tetrahedron Lett. 1967, 3739
M. Tanabe, D. F. Crowe, u. R. L. Dehn, Tetrahedron Lett. 1967, 3943

30) D. Hodson, G. Holt u. D. K. Wall, J. Chem. Soc. (C) 1970, 971

31) O. Widmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 477 (1916)

32) H. O. House, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2298 (1956)
ibid. 83, 979 (1961)

33) E. P. Kohler u. R. P. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. 56, 211 (1934)

34) H. O. House, J. Org. Chem. 21, 1306 (1956)

35) M. Regitz, Angew. Chem. 79,786 (1967)
Synthesis1972,351

36) M. Regitz, Chem. Ber. 99, 3128 (1966)

37) M. Regitz, Chem. Ber. 98, 1216 (1965)

38) M. Regitz, mündl. Mitteilung an H. Meier

39) Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 379, 229 (1912)

40) H. Ledon, Synthesis 1974, 347

41) M. Regitz u. J. Rüter, Chem. Ber. 101, 1263 (1968)

42) M. Rosenberger u. P. Yates, Tetrahedron Lett. 1964, 2285

43) H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963)
H. Bredereck, G. Simchen, S. Relsdat, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann u. P. Grieshaber, Chem. Ber. 101, 41 (1968)

44) M. Weigele, J. P. Tengi, S. DeBernardo, R. Czajkowski u. W. Leimgruber, J. Org. Chem. 41, 388 (1976); vgl. M. Weigele et al. J. Amer. Chem. Soc. 94, 4052 (1972)

45) J. Dabrowski u. L. Kozerski, J.C.S. Chem. Comm. 1968, 586

46) J. Dabrowski u. L. Kozerski, J. Chem. Soc. (B) 1971, 345

47) J. Dabrowski u. L. Kozerski, Org. Magn. Res. 4, 137 (1972)

48) R. E. Lutz, Th. Amacker, S. M. King u. N. H. Sheaver, J. Org. Chem. 15,181 (1950)

49) A. Darapsky, J. prakt. Chem. 146, 302 (1936)

50) H. C. J. Ottenheijm u. J. H. M. de Man, Synthesis 1975, 163

51) J. Cymerman, J. W. Loder u. B. Moore, Austral. J. Chem. 9, 225, (1956)

52) J. Böeseken u. F. Tellegen, Receuil Trav. chim. Pays-Bas 57, 138 (1938)

53) A. Holland, J. M. Inglis u. R. Slack, Engl. Pat. 95 1115 (1964); C.A. 60, P 15 874 h

54) H. Stetter u. F. von Praun, Chem. Ber. 102, 1643 (1969)

55) R.R. Rando, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6706 (1970)

56) E. J. Corey u. A. M. Felix, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2518 (1965)

57a) R. A. Franich, G. Lowe u. J. Parker, J. Chem. Soc. Perkin I 2034 (1972)

57b) G. Lowe u. J. Parker, J. C. S. Chem. Comm. 1971, 1135

58) E. Voigt, Dissertation, Tübingen 1976
Vgl. E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 87, 109 (1975); E. Voigt u. H. Meier, Chem. Ber. 108, 3326 (1975); E. Voigt u. H. Meier, Angew. Chem. 88, 94 (1976)

59) Organikum, S. 453, 9. Aufl. 1970, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

60) M.P. Cava, R. L. Litle u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2257 (1958)

61) E. J. Moriconi u. J. J. Murray, J. Org. Chem. 29, 3577 (1964)

62) J. M. Muchowsky, Tetrahedron Lett. 1966, 1773

63) F. Moll, Arch. Pharm. 301, 250 (1968)

64) Vgl. I. Ernest, Chem. Listy 48, 847 (1954)
C. A. 49, 9509 (1955)

65) H. Goldschmidt, Z. Physikal. Chem. 17, 151 (1895)

66) A. Pellicano in G. W. Anderson u. A. C. McGregor, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6182 (1957)

67) J. Shafer, P. Baronowski, R. Laursen, F.Finn u. F. H. Westheimer, J. Biol. Chem. 241, 421 (1966)

68) Abb. bei H. Meier in M. Hesse, H. Meier u. B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, S. 131, Thieme Verlag Stuttgart 1979

69) Vgl. 4) 5) 20) 24).

70) E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. 675, 47 (1964)
vgl. E. Fahr, ibid 638, 6, 27 (1960) und H. Staudinger, J. Becker u. H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 1978 (1916)

71) A. Pawda u. R. Layton, Tetrahedron Lett. 1965, 2167

72) L. Horner u. H. Schwarz, Tetrahedron Lett. 1966, 3579

73) J. C. Negrel, T. Mercuri u. A. Guillemonat, C.R. Hebd, Seancer Acad. Sci. Ser. C. 279, 647 (1974)
C. A. 82, 155 654 h

74) P. M. M. van Haard, L. Thijs u. B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. 1975, 803
vgl. B. Zwanenburg u. L. Thijs, Tetrahedron Lett. 1974, 2459
A. C. Brouwer, L. Thijs u. B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. 1975, 807

N.F. Woolsey u. M. H. Khalil, J. Org. Chem. 38, 4216 (1973); N. F. Woolsey u. M. H. Khalil, Tetrahedron Lett. 1974, 4309
N. F. Woolsey u. M. H. Khalil, J. Org. Chem. 40, 3521 (1975)

75) W. Ried u. H. Mengler, Fortschr. der chem. Forsch. 5, 43 (1965)

76) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl u. W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen I 140, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1976

77) L. Friedmann u. F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2832 (1953)

78) Y. S. Rao, Chem. Reviews 64, 353 (1964)

79) Organikum S. 426, 9. Aufl. 1970
VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

M. Baumann, E. Bayer, E. Breitmeier, M. Brendle, H.D. Frey, J. Gelinek, F. Gönnenwein, K. Grell, H.D. Haas, G. Häfelinger, W. Harder, S. Kemmler-Sack, O. Klee, W. Kretschmar, E. Kulzer, E. Lindner, K. Mägdefrau, W. Mayer, H. Meier, H. Metzner, F. Möhres, E. Müller, H. Naumer, G. Neuweiler, D. Oelkrug, G. Pausewang, J. Pfeiffer, W. Rüdorff, H.-U. Schnitzler, U. Schwarz, V. Schwarz, W. Schweizer, B. Schwemmle, F.F. Seelig, W. Seyffert, J. Stadler, H. Stegmann, H. Straub, E. Stumpp, W. Voelter, G. Winkelmann, H. Zähner, k.-P. Zeller, H. Zetsche

Lebenslauf

Am 30. November 1947 wurde ich als viertes Kind der Eheleute Walter und Emma Binder, geborene Fuß, in Metzingen geboren. Von 1954 bis 1959 besuchte ich die dortige Grund-und Hauptschule, anschließend das Gymnasium in Metzingen, an dem ich 1967 die Reifeprüfung ablegte. Von 1967 bis 1969 leistete ich den Grundwehrdienst ab.
Im April 1969 immatrikulierte ich mich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen in den Fächern Biologie und Chemie. Am 7. Oktober 1970 bestand ich die Zwischenprüfung und am 20. Dezember 1974 die Wissenschaftliche Prüfung (1. Staatsexamen) für das Lehramt an Gymnasien. Im Januar 1975 begann ich am Chemischen Institut der Universität Tübingen unter Anleitung von Prof. Dr. Herbert Meier die Dissertation "Synthesen und Photolysen von α-Diazocarbonylverbindungen mit geringer Umlagerungstendenz" anzufertigen. Die Arbeit wurde durch eine längere schwere Krankheit unterbrochen.
Im Februar 1979 nahm ich den Vorbereitungsdienst (Refrendariat) beim Oberschulamt Tübingen auf und legte am 10. Juli 1980 die Pädagogische Prüfung (2. Staatsexamen) für das Lehramt an Gymnasien ab.
Seit September 1980 bin ich als Studienassessor am Eugen-Bolz-Gymnasium Rottenburg tätig.
Im Oktober 1977 heiratete ich Eva Binder, geb. Grunow.

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Forststraße 58 Telefon 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1

Druck: Polyfoto Dr. Vogt KG
Forststraße 58 Telefon 0711/610641-42
7000 Stuttgart 1